

Title	緑色レーザのための半極性GaN系歪多層構造の設計と作製( Dissertation_全文 )
Author(s)	西中, 淳一
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2014-03-24
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18287">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18287</a>
Right	許諾条件により本文は2015-03-20に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

緑色レーザのための  
半極性 GaN 系歪多層構造の設計と作製

西中 淳一

2014 年





# Abstract

Green laser diodes (LDs) are useful for full-color laser displays, laser pointers, laser therapy, scientific researches, and so on. However, realization of green LDs has been one of the big challenges in semiconductor light emitting devices. Recently, InGaN-based green LDs have been realized, but the fabrication methods are not clearly shown. In this study, we show how to make high-quality LD structures based on the critical layer thickness (CLT) model.

In Chap. 1, we summarize the history and the recent achievements in the InGaN-based LDs and point out the issues about long wavelength LDs based on In-rich InGaN quantum wells (QWs); internal electric field induced by spontaneous and piezoelectric polarization, degradation of crystalline quality, and reduction of optical confinement. In such situation, non-*c*-plane InGaN QWs have been proposed, because they can reduce or eliminate the electric fields. Among them, semipolar  $\{11\bar{2}2\}$  InGaN QWs are promising materials because of the polarization switching phenomenon, which enables cleaved-facet mirror of LDs.

In Chap. 2, fundamental growth characteristics of the semipolar  $(11\bar{2}2)$  and  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN homoepitaxial layers are investigated.  $(11\bar{2}2)$  and  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  have inverse polarity and different surface bond configurations each other;  $(11\bar{2}2)$  is N-polar-like, whereas  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  is Ga-polar-like, which gives different growth properties. We find that  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN is superior, because the growth window for obtaining smooth surface is wider, unintentional impurity incorporation is quite low, compared to  $(11\bar{2}2)$  GaN. For Mg-doped GaN, we compare the dopant profiles. We find that  $(11\bar{2}2)$  GaN is superior in terms of Mg incorporation efficiency and steep turn-on of Mg concentration at the Mg-doped/undoped GaN interface.

In Chap. 3, In incorporation efficiency, abruptness of InGaN/GaN heterointerfaces, and the optical properties of  $(11\bar{2}2)$  and  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN are compared. We find that In incorporation efficiency is greater for  $(11\bar{2}2)$  than  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ , and that the abruptness of InGaN/GaN

heterointerfaces is smooth for  $(11\bar{2}2)$ , whereas  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN heterointerfaces are rough and composed of  $(000\bar{1})$ ,  $(11\bar{2}0)$ , and  $\{1\bar{1}01\}$  facets, which forms quantum-dot-like structures. These differences may be attributed to the difference of surface bond configuration as is the case for GaN homoepitaxy. Their PL characteristics are found to be different, reflecting the structural differences.

To design and obtain high-quality epitaxial layers of LDs, critical layer thickness (CLT) is one of the most important factors. In Chap. 4, we develop a CLT model taking into account both the anisotropy of crystal structure and lattice relaxation mechanisms depending on the crystallographic orientation. For  $(11\bar{2}2)$  InGaN single layers and single QWs, the theoretical calculation can well reproduce the experimental results. In addition, we found that InGaN/GaN multiple QWs can be regarded as an uniform InGaN single layer characterized by the effective In composition and the total thickness. This idea can be applied to more general strained-multilayers such as LDs on GaN substrates, which accommodate compressive stresses of InGaN layers and tensile stresses of AlGaIn layers.

In Chap. 5, LD structures are designed to grow coherently on  $(11\bar{2}2)$  GaN substrates, using the model proposed in Chap. 4. As a result of precise control of stresses accommodated in the heterostructures, all layers of the LD structure are grown coherently on the  $(11\bar{2}2)$  GaN substrate. Such samples are optically pumped at room temperature. The longest lasing wavelength in this study was 470 nm. In this spectral range, the threshold energy density is lower and the slope efficiency is higher for the  $[\bar{1}\bar{1}23]$  cavity. We also fabricated the ridge waveguide LD devices and tried current injection. Spontaneous green emission was observed, but lasing was not observed.

In Chap. 6, we propose the novel cladding structures to improve optical confinement of LDs: InGaIn/AlGaIn stress-compensated superlattices (SCSLs) as a cladding layer. The structural design was conducted based on the force-balance of InGaIn and AlGaIn layers. We demonstrate that the thick SCSLs can be grown coherently on the  $(11\bar{2}2)$  GaN substrates and their refractive indices are lower than that of GaN, especially in the green spectral region.

In chapter 7, we propose embedded void structures to improve optical confinement. Because the refractive index of the air is 1, embedded voids can reduce the effective refractive index of GaN. This structure can improve optical confinement of waveguide modes. We find that, for the LD structures on embedded voids, the PL intensity is stronger and the peak wavelength is longer at the region just above the voids.

In chapter 8, we summarize this study and describe remaining challenges and future perspectives.

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	レーザダイオード研究の歴史	1
1.1.1	グリーンギャップ	2
1.2	III 族窒化物半導体研究の歴史	3
1.3	InGaN 系 LD の長波長化を妨げる要因	5
1.3.1	QW の内部電界の増大	6
1.3.2	結晶品質の低下	6
1.3.3	光閉じ込め係数の低下	10
1.4	InGaN 系 LD の長波長化の試み	11
1.5	半極性 $\{11\bar{2}2\}$ 面の意義	12
1.5.1	$\{11\bar{2}2\}$ InGaN QW を用いた LD の現状	14
1.6	本研究の位置づけ	15
1.7	本論文の構成	15
第 2 章	半極性 GaN ホモエピタキシの面方位依存性— $(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の比較—	19
2.1	はじめに	19
2.2	$(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$	20
2.3	GaN の MOVPE 成長における面方位依存性に関する先行研究	21
2.4	成長プロセス	22
2.4.1	半極性 $\{11\bar{2}2\}$ GaN 基板	23
2.4.2	成長前処理	24
2.4.3	成長シーケンス	24
2.5	アンドープ GaN	25
2.5.1	$(11\bar{2}2)$ および $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ GaN 表面のピット	26
2.5.2	表面モフォロジの比較	26
2.5.3	断面 SEM 観察	29

2.5.4	不純物の取り込み . . . . .	31
2.5.5	光学特性 . . . . .	31
2.5.6	(11 $\bar{2}2$ ) GaN 中の O 濃度の成長条件依存性 . . . . .	35
2.6	Mg ドープ GaN . . . . .	37
2.6.1	成長シーケンス . . . . .	37
2.6.2	Cp <sub>2</sub> Mg 先流しによる Mg ドーピングプロファイルの制御 . . . . .	38
2.6.3	(11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) Mg ドープ GaN の SIMS プロファイル . . . . .	40
2.6.4	(11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) の Mg ドーピング特性の違いに関する考察 . . . . .	41
2.7	本章のまとめ . . . . .	42
第 3 章	半極性 InGaN ヘテロエピタキシの面方位依存性—(11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) の比較—	45
3.1	はじめに . . . . .	45
3.2	X 線回折測定による InGaN の構造評価 . . . . .	45
3.2.1	{11 $\bar{2}2$ }InGaN の面間隔 . . . . .	46
3.2.2	XRD による InGaN 単層膜の構造評価 . . . . .	48
3.2.3	XRD による InGaN/GaN MQW の構造評価 . . . . .	48
3.3	In の取り込み効率の面方位依存性 . . . . .	50
3.3.1	In 取り込み効率の面方位依存性に関する考察 . . . . .	51
3.4	InGaN/GaN MQW の界面平坦性 . . . . .	52
3.4.1	断面 TEM 観察 . . . . .	53
3.4.2	界面平坦性の面方位依存性に関する考察 . . . . .	54
3.5	(11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の弱励起下における光学特性 . . . . .	55
3.5.1	偏光特性 . . . . .	56
3.5.2	PL FWHM の比較 . . . . .	56
3.5.3	PL ピークエネルギーの温度依存性の比較 . . . . .	58
3.5.4	IQE の比較 . . . . .	60
3.5.5	近接場光学顕微鏡マッピング . . . . .	61
3.6	本章のまとめ . . . . .	62
第 4 章	非極性面 GaN 系ヘテロ構造の臨界膜厚	65
4.1	はじめに . . . . .	65
4.2	窒化物半導体ヘテロ構造の格子緩和機構の面方位依存性 . . . . .	65
4.2.1	極性面 . . . . .	66
4.2.2	半極性面 . . . . .	68
4.2.3	無極性面 . . . . .	69

4.2.4	格子緩和メカニズムの面方位依存性に関する考察	69
4.3	異方的な格子緩和の観察	70
4.3.1	XRD 測定	70
4.3.2	蛍光顕微鏡像	71
4.3.3	断面 TEM 観察	73
4.4	異方性を考慮した臨界膜厚モデルの構築	75
4.4.1	一般式	75
4.4.2	等方的な結晶構造 (閃亜鉛鉱構造)	76
4.4.3	異方的な結晶構造 (ウルツ鉱構造)	77
4.5	異方性を考慮した臨界膜厚モデルの実証	82
4.5.1	(11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ 単層膜および SQW の臨界膜厚	82
4.5.2	歪多層膜の臨界膜厚モデル	83
4.5.3	(11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$ MQW の臨界膜厚	85
4.5.4	内部量子効率の比較	87
4.6	本章のまとめ	88
第 5 章	半極性 (11 $\bar{2}2$ ) Ga $\bar{N}$ 基板上への LD 構造の設計と作製	89
5.1	はじめに	89
5.2	LD の構成要素の設計および作製	89
5.2.1	InGa $\bar{N}$ QW 活性層	89
5.2.2	InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$ 超格子ガイド層 (SLWG)	91
5.2.3	AlGa $\bar{N}$ 電子ブロック層 (EBL)	91
5.2.4	AlGa $\bar{N}$ クラッド層	92
5.2.5	$p$ 型 (Al)Ga $\bar{N}$ 層の成長温度	93
5.3	AlGa $\bar{N}$ クラッド層を用いた LD 構造の設計	94
5.4	MOVPE によるレーザ構造の作製とフォトポンピング	95
5.4.1	フォトポンピングの実験系	97
5.4.2	青緑色発光 LD 構造	100
5.4.3	緑色発光 LD	102
5.5	電流注入型デバイスの作製	108
5.6	本章のまとめ	113
第 6 章	InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$ 応力補償超格子クラッド層を用いたレーザ構造	115
6.1	はじめに	115
6.2	InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$ 応力補償超格子クラッド	116

6.2.1	構造設計 . . . . .	119
6.2.2	成長条件 . . . . .	121
6.2.3	構造評価 . . . . .	121
6.2.4	光学評価 . . . . .	123
6.2.5	さらなる低屈折率化に向けた試み . . . . .	128
6.3	SCSL クラッドを用いた LD の作製 . . . . .	130
6.3.1	XRD 測定 . . . . .	130
6.3.2	AFM 測定 . . . . .	132
6.3.3	断面 TEM 測定 . . . . .	132
6.4	本章のまとめ . . . . .	133
第 7 章	埋め込みボイドクラッドを用いたレーザ構造	135
7.1	埋め込みボイドクラッド層 . . . . .	135
7.1.1	作製方法 . . . . .	135
7.1.2	ボイド構造のストライプ方向依存性 . . . . .	136
7.1.3	ボイド構造の形成過程 . . . . .	138
7.2	埋め込みボイドクラッドを用いた LD の作製 . . . . .	140
7.2.1	断面 SEM . . . . .	140
7.2.2	XRD 測定 . . . . .	141
7.2.3	AFM 測定 . . . . .	142
7.2.4	埋め込みボイドクラッド構造を有する LD 構造の発光分布 . . . . .	142
7.3	本章のまとめ . . . . .	144
第 8 章	結論	147
8.1	本研究で得られた成果 . . . . .	147
8.1.1	$(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の成長特性の違い . . . . .	147
8.1.2	非極性面の異方性を考慮した臨界膜厚モデル . . . . .	148
8.1.3	LD 構造の設計指針の確立 . . . . .	148
8.1.4	光閉じ込め向上のための新規クラッド構造の提案 . . . . .	148
8.2	今後の展望と課題 . . . . .	149
8.2.1	新規クラッド構造の可能性 . . . . .	149
8.2.2	緑色 LD を実現するための課題 . . . . .	149
8.3	結言 . . . . .	150
付録 A	非極性面における応力・歪テンソルの計算	151
A.1	非極性面の弾性定数テンソル . . . . .	151

参考文献	155
謝辭	173
業績一覽	177





# 第 1 章

## 序論

### 1.1 レーザダイオード研究の歴史

Einstein による 1917 年の誘導放出理論 [1] の提唱から間もなく 100 年が経とうとしている。この理論をベースとして、約 100 年の間にレーザに関する技術は著しく進展した。1954 年に Towns らは、 $\text{NH}_3$  ガスを用いたマイクロ波の増幅器を実現し、これをメーザ (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation: MASER) と名付けた [2, 3]。その後、1960 年に Maimann らは、ルビー結晶を用いて可視光領域 (694.3 nm) のレーザ (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation: LASER) 発振に成功した [4]。そして 1962 年には GaAs の  $p$ - $n$  ホモ接合を用いて、世界初のレーザダイオード (Laser Diode: LD) が実現された [5, 6]。また、1970 年には Ioffe 研究所の Alferov ら、Bell 研究所の Hayashi らの 2 グループにより、ほぼ同時に LD の室温連続発振が報告された [7, 8]。この時には液相エピタキシ (Liquid Phase Epitaxy: LPE) により作製された、AlGaAs/GaAs/AlGaAs ダブルヘテロ構造が用いられた。この構造により、効率よくキャリアを活性層に閉じ込めることができるようになったことと、AlGaAs が GaAs よりも屈折率が小さいために導波路構造が形成されていたことが、室温連続発振が達成された理由であると考えられる。これらの研究が基礎となり、現在までに様々な波長帯の LD が開発され、我々はその多大な恩恵を受けている。

例えば、光ファイバの低損失域 ( $1.3 \mu\text{m}$ , または  $1.55 \mu\text{m}$  帯) に適合する赤外 LD が InGaAsP/InP 系材料を用いて実現されたことにより、光通信技術によって膨大な情報を高速に伝達できるようになり、今日の高度情報化社会の礎となった。また、LD の波長が赤外 (780 nm, AlGaAs)→赤色 (650 nm, AlGaInP)→青紫色 (405 nm, InGaN) と短波長化されるにつれて、より微小な領域への集光が可能となったため、CD (Compact Disc)→DVD (Digital Versatile Disc)→Blu-ray の順に光ディスクの記録密度が飛躍的に向上し、高音質な音楽や、高精彩な映像を家庭でも楽しめるようになった。その他にも、医療や学術研究、イルミネーションなど、様々な場面で LD は利用されており、我々の生活に不可欠のものとなった。

### 1.1.1 グリーンギャップ

LD にはレーザ発振が難しい波長領域がいくつか存在する。その 1 つが緑色領域であり、グリーンギャップと呼ばれている。図 1.1 に、これまでに報告されている可視光領域の発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) の外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE) [9, 10, 12–15] および LD の閾値電流密度 [16–50] の波長依存性を示す。緑色から黄色領域にかけて LED の EQE が低下するとともに、LD の閾値電流密度が急激に増加し、発振しなくなっていることが分かる。緑色 LD が実現されれば、既に実用化されている青色 LD、赤色 LD との組み合わせによる光の 3 原色の LD を用いたレーザディスプレイが実現可能となる。レーザディスプレイは高精彩かつコンパクト、フォーカスフリーという特徴を持つ。光源に LD を用いることで小型化が可能となり、小型レーザプロジェクタをスマートフォンやタブレット端末に搭載したり、レーザ TV などへの応用が期待される。既に商用化されているものもあるが [51], これらは高効率な赤外 LD のレーザ光を非線形光学結晶により変換したものを緑色の光源として用いている。したがって、波長変換によるエネルギー損失が不可避である。これに対して、緑色で直接発振する LD が実現されれば、原理的により高効率かつコンパクトなデバイスを作製できる。このようなプロジェクタ向けの緑色 LD の需要は年々増加し、2016 年には約 5 億ドルの市場規模になると予測されている [52]。このような理由から、緑色 LD の実現が渴望されていたが、その実現は光デバイスの分野において長年の大きな課題の 1 つであった。

緑色領域において原理的に発光可能な混晶半導体の材料系はいくつか知られているものの、現状では高効率な発光は難しい。高輝度赤色 LED や LD に用いられている AlGaInP 系材料は、650 nm 付近の赤色の波長領域では高効率発光が可能であるが [53, 54], AlP, GaP が間接遷移型であるために、Al リッチあるいは Ga リッチな組成域において間接遷移型となり、特にディスプレイで必要とされる 620–630 nm での高効率化・低閾値化は材料物性的に困難である。短波長化が難しい。

また、ZnSe をベースとした II-VI 族半導体を用いて、青緑色領域でのレーザ発振を目指した研究が行われてきた。かつては青色 LED/LD 実用化の筆頭候補と目されていた材料であり、青緑色領域での電流注入発振が研究室レベルでは実現されたが [55], 結晶の脆弱性により長寿命化が難しく、実用化には至っていない。最近では Be を導入することで結晶の脆弱性を改善する試みがなされており、グリーンギャップ領域における低閾値レーザ発振が報告されているものの、実用化に耐え得る寿命を得られるまでには至っていない [20, 21]。

一方、現在実用化されている青色 LED/LD に用いられている InGaN は InN (バンドギャップ 0.6 eV, 波長 2  $\mu\text{m}$  に相当) [56] と GaN (3.4 eV, 365 nm) [57] の混晶半導体であり、全組成域で直接遷移型である。すなわち In 組成比の変化により発光波長を近紫外から赤外まで変化させることができる。また、青色領域では実用化に十分な長寿命・高出力が達成された実績

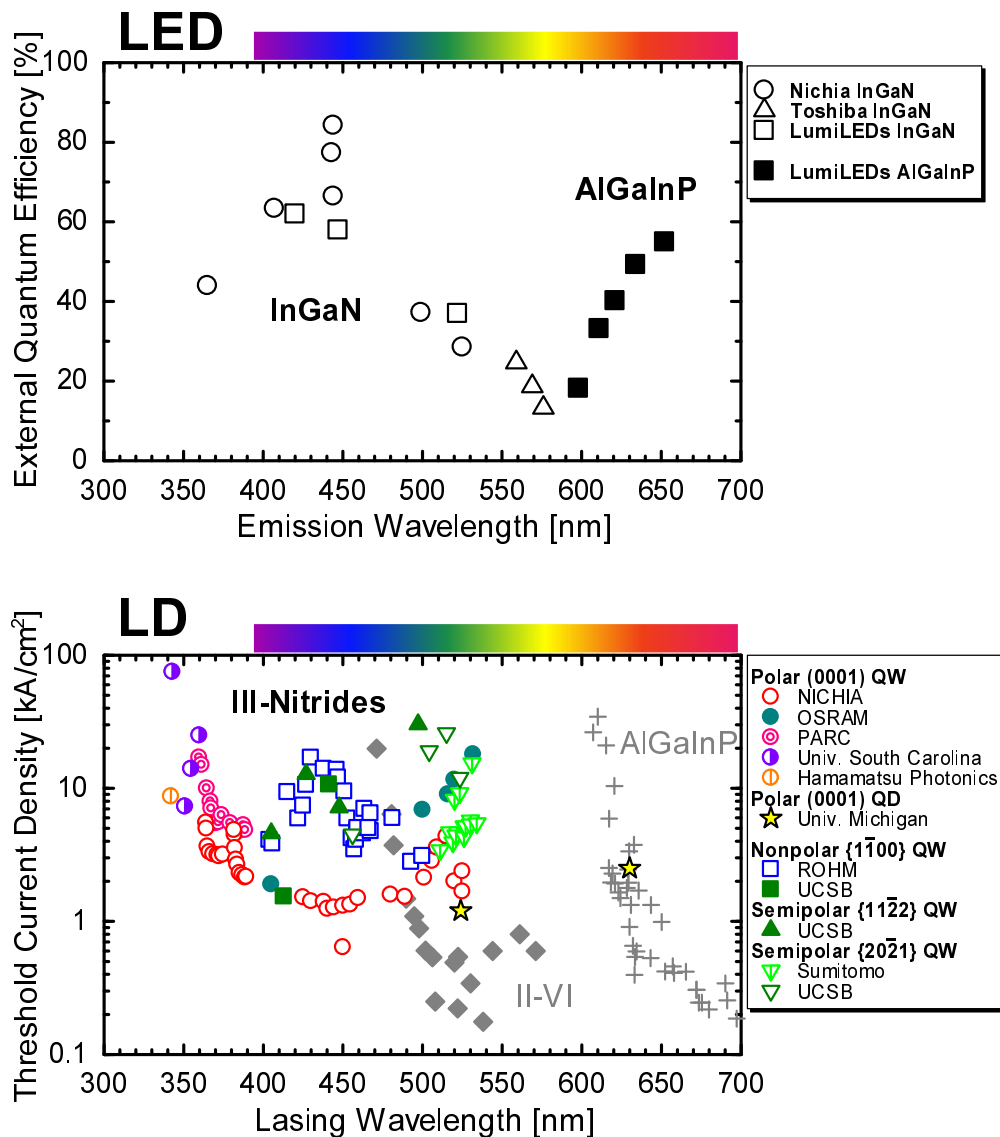


図 1.1 可視光領域における LED の外部量子効率 (EQE) (InGaN 系 [9, 10, 12–14], AlGaInP 系 [15]) および LD の室温における発振閾値電流密度の波長依存性 (II-VI 族半導体 [16–21], AlGaInP 系 [22], InGaN 系: 極性面 (0001) [23–35], 極性面 (0001)QD [36,37], 無極性面 {11̄00} [38–42], 半極性面 {11̄22} [43–45], 半極性面 {20̄21} [46–50] ).

があり, 緑色 LD に最も適した材料といえる.

## 1.2 III 族窒化物半導体研究の歴史

ここで, III 族窒化物半導体の研究の歴史について触れておく. III 族窒化物半導体 AlN, GaN, InN はすべて直接遷移型半導体であり, それぞれのバンドギャップが室温で 6.0 eV, 3.4 eV, 0.6 eV であるため [58], これらの混晶を作製することによって赤外から深紫外までの幅

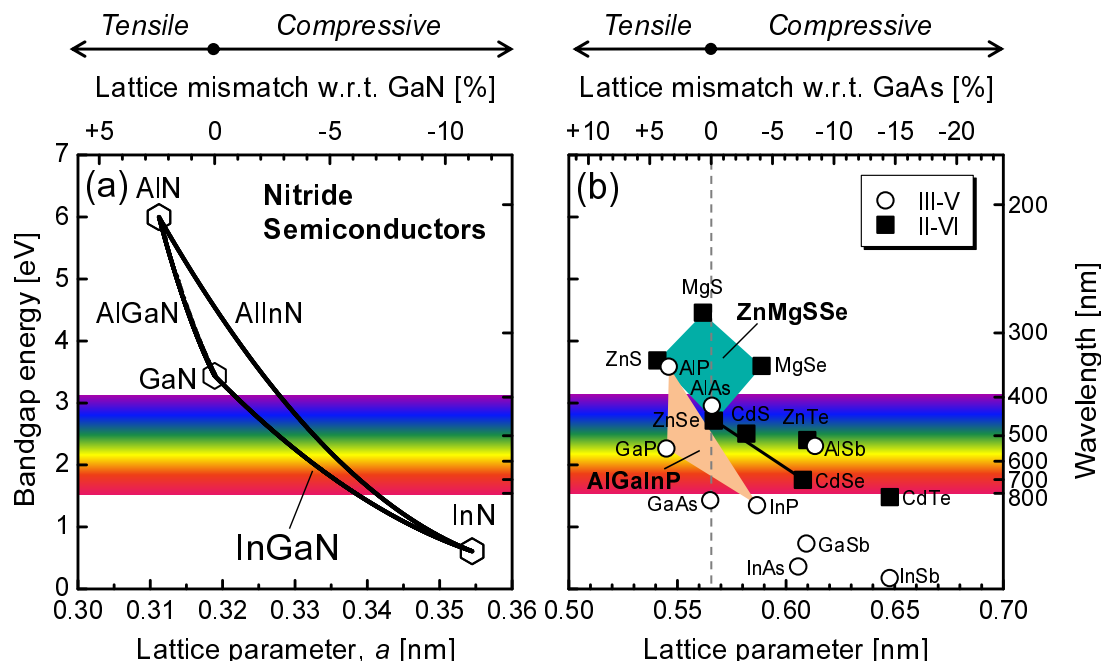


図 1.2 (a) III 族窒化物半導体の格子定数とバンドギャップの関係. 上軸には GaN に対する格子不整合度を示す. 格子定数, バンドギャップ, ボーイングパラメータは文献 [58] の値を用いた. (b) III-V 族および II-VI 族半導体の格子定数とバンドギャップの関係. 上軸には GaAs に対する格子不整合度を示す.

広い波長領域での発光が可能である. 図 1.2(a) に, III 族窒化物半導体の格子定数とバンドギャップの関係を示す. 中でも GaN は青色 LED/LD のベースとなる材料の候補として長年にわたって研究が行われてきた. ハイドライド気相成長法 (Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE) [59] や有機金属気相成長法 (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE <sup>\*1</sup>) [60] などによって GaN 単結晶薄膜の作製が試みられてきたが, 高品質な結晶を得ることが難しく, II-VI 族半導体に後れを取っていた.

その大きな理由の 1 つとして, エピタキシャル成長に適した基板結晶が存在しないことが挙げられる. II-VI 族半導体の ZnSe は, 図 1.2 に示すように, 格子定数の近い GaAs の良質なバルク基板が存在するため, 高品質なエピタキシャル膜を得ることが比較的容易であった. これに対し, GaN バルク結晶はもとより, GaN と格子定数の近い基板結晶は存在しなかった. そのため, サファイア ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), SiC, Si などが基板として用いられたが, 格子定数や熱膨張係数が GaN と大きく異なるために単結晶薄膜を得るのは困難であった.

ところが, ブレークスルーが起こった. 1986 年に名古屋大学の Amano らは, MOVPE により低温 AlN 緩衝層を介して GaN を成長させることで, 高品質な GaN エピタキシャル膜を得ることに成功した [61, 62]. また, 低温 GaN 緩衝層も GaN 薄膜の高品質化に有効であること

<sup>\*1</sup> Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD ともいう.

が後に明らかになった [63].

しかしながら、青色 LED/LD の実現のためには、 $p$  型 GaN の実現が必須であったが、Mg をドーピングするだけでは  $p$  型にはならなかった。MOVPE 成長した Mg ドープ GaN においては、H が Mg と結合しており、これがアクセプタを不活性化することが後に明らかになっている [64, 65]. そのため、何らかのエネルギーを与えて Mg-H 結合を切り、Mg アクセプタを活性化させる必要がある。名古屋大学の Amano らは、Mg ドープ GaN に低エネルギーの電子線照射 (Low-Energy Electron Beam Irradiation: LEEBI) を施すことで  $p$  型化を達成するとともに、 $p$ - $n$  ホモ接合による LED の動作も実証した [66]. 後に日亜化学工業株式会社の Nakamura らは、Mg ドープ GaN の熱処理 (アニール) も Mg アクセプタの活性化に有効であることを報告した [67].

これらの成果を足がかりとして、InGaN 系発光デバイスの開発は急速に進展する。まずは活性層として GaN/InGaN/GaN ダブルヘテロ構造を用いた青色 LED が [68], 次いで InGaN 量子井戸 (Quantum Well: QW) を活性層として用いた紫外から赤色の LED [69, 70] が実現された。そして、InGaN 多重量子井戸 (Multiple Quantum Well: MQW) を用いた青紫色 LD の実現へと至った [71].

これらのデバイスの実現は、我々の生活に多大な影響を及ぼした。例えば、青色 LED は黄色蛍光体と組み合わせることによって高効率白色 LED として実用化されており [72], 現在では液晶のバックライトや室内照明として普及している。また、青紫色 LD は主に Blu-ray ディスクのピックアップ光源として用いられている。

### 1.3 InGaN 系 LD の長波長化を妨げる要因

現状のトップデータでは、青色 LED の EQE は 80% 以上に達しており [12], 青色 LD に関しては数 W 級の高効率かつ高出力なものが実現されている。しかし、図 1.1 に示したように、現状では青色よりも長波長側では発光波長が長くなるにつれて EQE は低下し、閾値電流密度は増大してしまう。その原因として、

- QW における内部電界の増大
- 結晶品質の低下
- 光閉じ込め係数の低下

の 3 つが考えられる。以下では、これら 3 つの問題点について詳細を述べる。

### 1.3.1 QW の内部電界の増大

窒化物半導体はウルツ鉱構造が最も安定であるため、 $c$  軸方向に分極が発生する。無歪状態の分極を自発分極、歪が加わることで生じる分極をピエゾ (圧電) 分極という。これらの分極によって生じる InGa $N$  QW 内部の電界により、電子と正孔の包絡線関数の重なりが減少し、内部量子効率 (Internal Quantum Efficiency: IQE) が低下することが知られている。特に、従来用いられてきた極性面 (0001) InGa $N$  QW においては内部電界が大きく、この問題が顕著であった。Ga $N$  基板上に InGa $N$  QW を成長する場合、InGa $N$  の結晶格子は面内に圧縮歪、成長方向には引っ張り歪を生じる。図 1.2(a) に示すように、In 組成が増加するにつれて格子不整合度が大きくなり、それに伴って内部電界が増大するため、これが LD の発振波長の長波長化を妨げる要因の 1 つとなっていた。

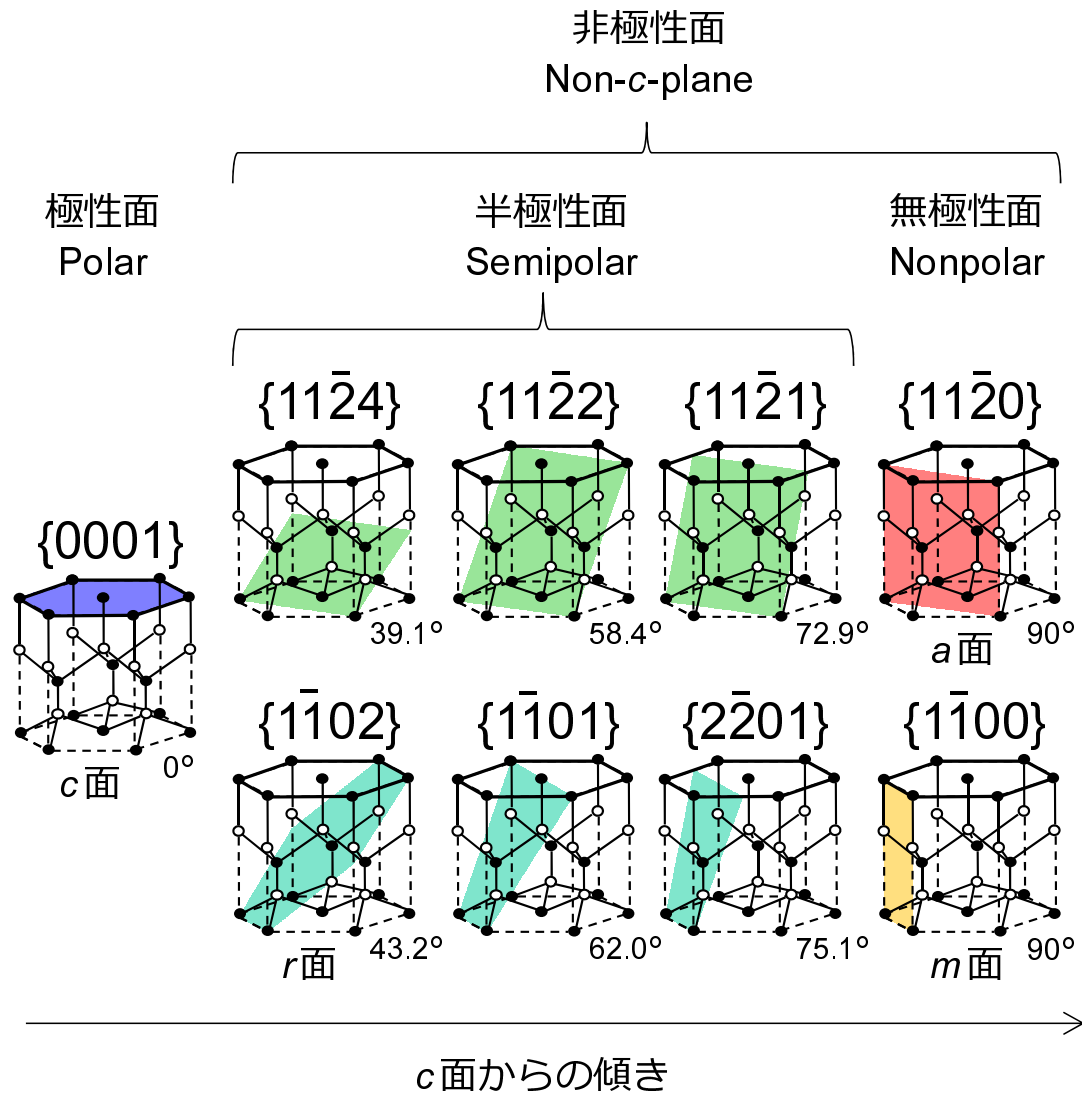
そこで、図 1.3 に示すような半極性面や無極性面 (これらを総称して非極性面と呼ぶ) といった特殊な面方位を用いることで、この問題を回避できることが理論的に提唱された [73, 74]。図 1.4 に、In $_{0.1}$ Ga $_{0.9}$  $N$  QW (井戸幅: 3 nm) の内部電界および電子・正孔の包絡線関数の重なり積分の二乗の  $c$  面からの傾き角依存性を示す。輻射再結合確率は後者に比例するため、値が大きい (1 に近い) 面方位ほど高効率発光が可能となる。無極性面では内部電界がゼロであり、重なり積分の二乗は 1 である。さらに特筆すべきは、ある半極性面においても内部電界がゼロになることである。このときの角度は計算に用いるパラメータによって変化するため、どの面において内部電界がゼロになるかを特定することはできないが、いずれにせよ極性面に比べて内部電界を大幅に低減できることを示唆している。

非極性面の提唱以降、様々な研究機関で非極性面 InGa $N$  QW の基礎研究および発光デバイスの作製が盛んに行われ、その有用性が実証されている。当研究室では、選択再成長法により作製された  $\{11\bar{2}2\}$  Ga $N$  マイクロファセット上の InGa $N$  QW において、内部電界の低減およびそれに伴う輻射再結合確率の飛躍的増大を初めて見出した [75, 76]。それを受けて  $\{11\bar{2}2\}$  Ga $N$  バルク基板上に成長した InGa $N$  QW を利用した LED を作製し、緑色領域においても EQE が 4% という実用レベルの値を実現した [77, 78]。また、住友電工株式会社の Enya らは、半極性  $\{20\bar{2}1\}$  面を用いて世界初の純緑色 LD を実現した [46]。

### 1.3.2 結晶品質の低下

このように優れた特性を有する非極性面であるが、そのポテンシャルを最大限に引き出すためには高品質な結晶の作製が不可欠である。しかし、図 1.2(a) に示したように、窒化物半導体は大きな格子不整合を有する系であるため、結晶欠陥の発生が懸念される。

ある基板上に格子定数が異なる材料をエピタキシャル成長させる場合、その膜厚が薄い間は





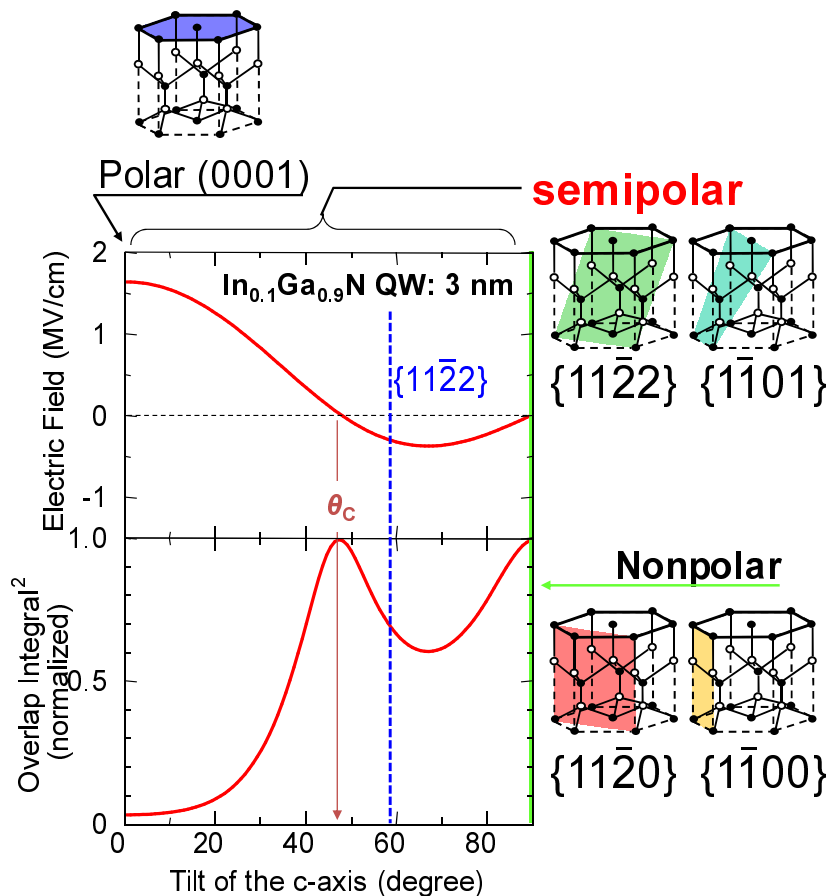


図 1.4  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  QW(井戸幅: 3 nm) の内部電界および電子・正孔の包絡線関数の重なり積分の二乗の  $c$  面からの傾き角依存性.

に屈折率の大きい層から成る光ガイド層, さらに外側に屈折率の低い物質から成るクラッド層を設ける.  $\text{AlGaInP}$  系,  $\text{ZnSe}$  系,  $\text{InGaN}$  系 LD の典型的な構造をそれぞれ図 1.5(a), (b), (c) に示す.

これまでに実現されてきた LD は, 図 1.2(b) のように, 格子不整合度の非常に小さいヘテロ構造で構成されていた. 例えば  $\text{GaAs}/\text{AlAs}$  の格子不整合度は 0.1% 程度と非常に小さく, 高品質なヘテロ構造を容易に作製することができる. また, 赤色 LED/LD の活性層に用いられる  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$  は  $\text{GaAs}$  基板と格子整合する. その上,  $\text{AlP}$  と  $\text{GaP}$  の格子定数がほぼ同じのために,  $\text{GaAs}$  基板と格子整合させつつバンドギャップを大きくできる  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  を図 1.5(a) のようにクラッド層として用いることができる [79]. このため, 高効率かつ高出力の赤色 LD が実現されたと考えられる. また, II-VI 族材料では  $\text{GaAs}$  または  $\text{ZnSe}$  基板と格子整合する  $\text{ZnSSe}$ ,  $\text{ZnMgSSe}$  を作製することができ, 図 1.5(b) に示すように, それぞれ光ガイド層, クラッド層として用いられている [80].

しかしながら,  $\text{InGaN}$  系 LD の場合には,  $\text{GaN}$  基板と格子整合するようなガイド層およびクラッド層の作製は困難である.  $\text{GaN}$  に格子整合する材料として,  $\text{InAlN}$  または  $\text{InAlGaIn}$  が

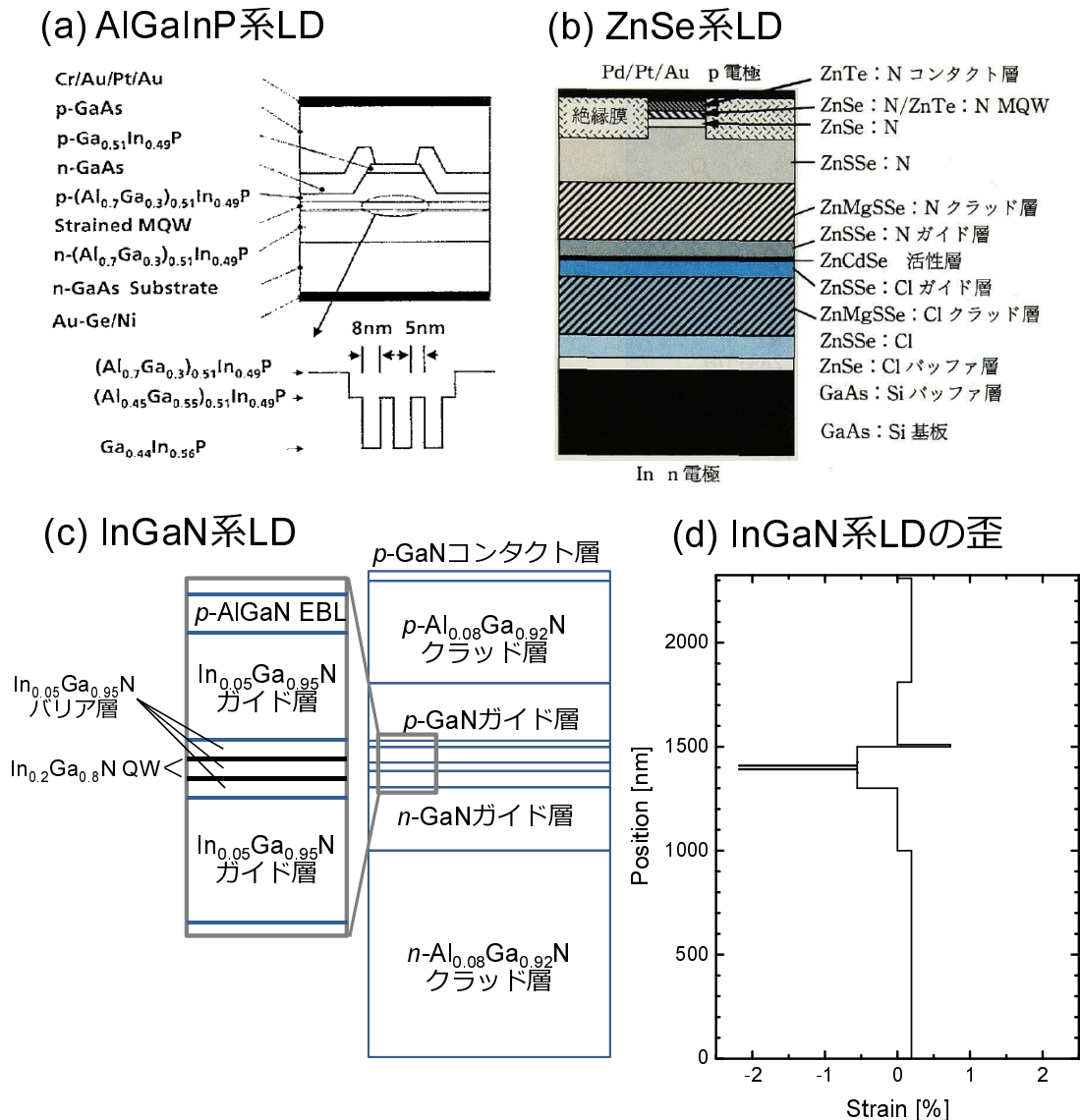


図 1.5 (a) AlGaInP 系 LD の典型的な構造 [79], (b) ZnSe 系 LD の典型的な構造 [80], (c) 極性面 (0001)GaN 基板上 InGaN 系 LD の典型的な構造 [25] と (d) 各層の歪.

挙げられるが, InN と AlN の格子定数および最適な成長温度が大きく異なるために, 高品質な結晶の成長は難しい. したがって, 図 1.5(c) に示すように<sup>\*2</sup>, ガイド層には InGa<sub>0.95</sub>N, クラッド層には AlGa<sub>0.92</sub>N が用いられるのが一般的であり, 歪による影響を避けられないのが現状である.

図 1.5(d) には, 図 1.5(c) に示した InGa<sub>0.95</sub>N 系 LD の構造の歪を示す. このように, 活性層には約 2% の大きな圧縮歪がかかっているほかに, ガイド層およびクラッド層にも歪が加わっており, 歪エネルギーの蓄積によるミスフィット転位の発生が懸念される. すなわち, 高品質な

<sup>\*2</sup> EBL: 電子ブロック層 (Electron Blocking Layer) の略. 高電流注入時の活性層からの電子の漏れを防ぐために設けられる層である.

InGaN 系 LD の結晶を作製するためには他材料系に比べて構造上の制約が大きいと言える。

しかしながら、窒化物半導体ヘテロ構造の臨界膜厚に関しては極性面でさえコンセンサスが得られていない状況である。その要因として、成長条件や下地の転位密度によって格子緩和メカニズムが異なることが考えられる。その上、非極性面に関しては議論が十分になされておらず、従来の理論に異方性をどのように取り込むかが未確立である。第 4 章では、非極性面の異方性を考慮した臨界膜厚モデルについて述べる。

また、InN と GaN のボンド長が大きく異なる上に、最適な成長温度が異なるため<sup>\*3</sup>、InGaN の空間的な組成不均一が生じやすい。すると InGaN QW のポテンシャルに揺らぎが生じ、ポテンシャル極小に励起子が局在しやすくなるため、非輻射再結合の抑制や [81]、励起子や励起子分子の発光に基づいた低閾値のレーザ発振というポジティブな効果も期待できるが [82]、一方で不均一性の増大は利得の低下を招く。したがって、LD を志向するのであれば、できるだけ均一性の高い結晶を作製できる条件を追求する必要がある。

さらに、InGaN の成長時には GaN よりも温度を下げて成長しなければならない上に、窒素雰囲気下で成長しなければならないため、原子空孔や意図しない不純物などの点欠陥の発生が懸念される。これらの点欠陥もまた非輻射再結合中心となり得るため、電気伝導制御のための意図的なドーピングを除いて、なるべく点欠陥の少ない成長条件を探る必要がある。

点欠陥の発生や In 組成不均一を抑制するためには、非極性面上のエピタキシャル成長に関するメカニズムの理解が不可欠であるが、未だ不明な点が多いのが現状である。そこで、第 2 章では半極性 GaN ホモエピタキシの面方位依存性、第 3 章では半極性 InGaN ヘテロエピタキシの面方位依存性について調べ、そのメカニズムについて考察する。

### 1.3.3 光閉じ込め係数の低下

光閉じ込め係数とは、導波路を伝搬する光のうち活性層に閉じ込められる光の割合である。光閉じ込め係数を  $\Gamma$ 、材料の光学利得を  $g$ 、損失を  $\alpha$  とすると、モード利得  $G$  は

$$G = \Gamma g - \alpha, \quad (1.1)$$

と表されるため、光閉じ込め係数の低下はモード利得の低下に繋がる。したがって、LD の設計には光閉じ込めも考慮しなければならない。

一般的には、バンドギャップが大きいほど屈折率が小さくなる。したがって InGaN 系 LD では、図 1.5(c) に示したように、ガイド層には InGaN、クラッド層には AlGaIn が用いられている。また、屈折率は波長分散をもち、伝搬する波長が長いほど屈折率の絶対値は小さくなるとともに、各層の屈折率差は小さくなる。したがって、同じ構造であっても、長波長ほど光閉じ込め係数が小さくなる。図 1.5(c) に示した構造に対して屈折率および導波路モードを計算すると

<sup>\*3</sup> MOVPE の場合、一般的には GaN, InN の成長温度はそれぞれ約 1000°C, 600°C である。

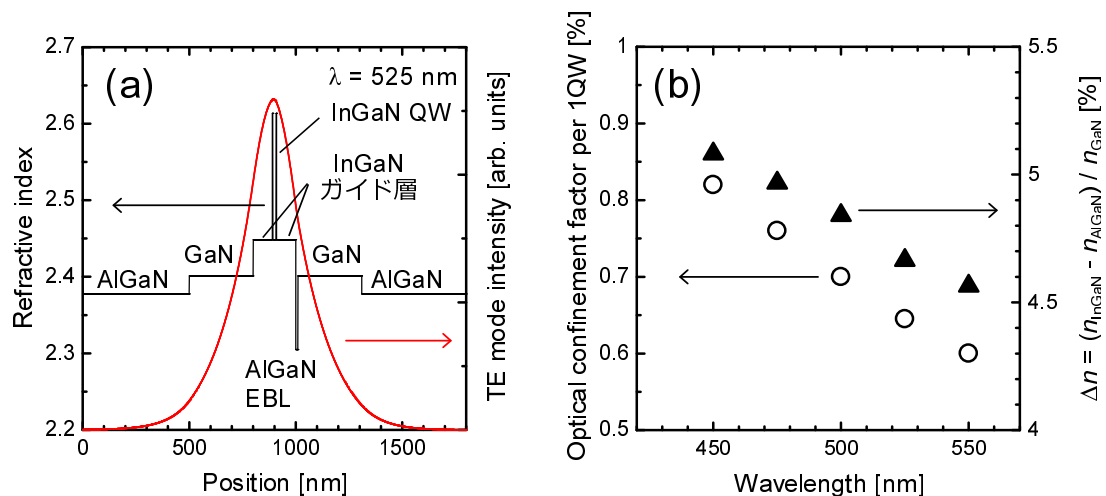


図 1.6 (a) 図 1.5(c) の LD 構造の屈折率および導波路モード強度 (波長: 525 nm). (b) 同構造の光閉じ込め係数および屈折率差の波長依存性.

図 1.6(a) のようになる. このときの波長は 525 nm とした. また, 光閉じ込め係数および屈折率差の波長依存性を計算すると, 図 1.6(b) のようになる. 右側の軸には, GaN の屈折率を基準とした相対的な屈折率差  $\Delta n = (n_{\text{InGaN}} - n_{\text{AlGaN}}) / n_{\text{GaN}}$  を示す.  $n_{\text{InGaN}}$ ,  $n_{\text{AlGaN}}$ ,  $n_{\text{GaN}}$  はそれぞれ InGaN, AlGaN, GaN の屈折率 (常分散) である.

発光波長が長波長になるほど光閉じ込め係数が低下するため, ガイド層とクラッド層の屈折率差を大きくしなければならない. しかしながら, そのために InGaN ガイド層の In 組成, AlGaN クラッド層の Al 組成を増加させると歪も増加してしまうために, 臨界膜厚が減少し, 厚く成長させることが困難になってしまう. そこで, 歪を増やすことなく屈折率差を大きくする構造が必要となる. これについては第 5 章で詳しく述べる.

## 1.4 InGaN 系 LD の長波長化の試み

InGaN 系 LD の長波長化, 特に緑色 LD の実現はこの分野の研究者の長年の夢であり, 各研究機関が上記の問題点を改善し, 長波長化を進めてきた. InGaN MQW を用いた LD が実現されて以来 [71], その発振波長は徐々に長波長化され, 2005 年時点では, 日亜化学工業株式会社の 482 nm が最長であった [25]. この時点では極性面の研究が主流であった.

その後, 非極性面の研究が盛んに行われるようになり, 2009 年 2 月にはローム株式会社の Okamoto らにより, 無極性 (1 $\bar{1}$ 00) 面を用いた 499.8 nm の LD が発表された [40]. 同年の 5 月には, 日亜化学工業株式会社の Miyoshi らが, 極性面 (0001) を用いて遂に 500 nm の壁を超え, 発振波長 515 nm を達成した [27]. さらに同年の 7 月には, 住友電工株式会社の Enya らが, 531 nm の純緑色 LD を実現したと報告した [46].

このように, 2009 年に LD の長波長化は目覚ましい進展を遂げ, 純緑色 LD が実現した. そ

の背景には、半極性  $\{20\bar{2}1\}$  面を用いたことによる内部電界の低減 [83], および高品質な結晶を得られたことが鍵となったと考えられている。しかしながら、後に極性面 (0001) を用いて、純緑色領域において極めて閾値電流密度が低く、かつ出力が約 1 W の高出力緑色 LD が作製された [28]。さらに、極性面上に作製した InGa $\bar{N}$  QD を活性層として用いることで赤色領域 (630 nm) でのレーザ発振が達成された [37]。

半極性面が先陣を切って純緑色に到達したが、現状で最も良い特性を出しているのはむしろ極性面である。非極性面は、本質的には内部電界の低減や歪の面内異方性の導入による大きな光学利得が期待できるなど、高いポテンシャルを持っているが、結晶成長に関する知見が不十分であるために、高品質な結晶を作製することができず、そのポテンシャルを十分に発揮できていないと考えられる。

一方、極性面は従来から多くの研究機関で長年にわたって研究開発が進められてきたために、科学的な知見やノウハウの蓄積が十分になされており、結果的にこの分野においてトップデータをたたき出していると考えられる。したがって、極性面上と同等かそれ以上の高品質な結晶を非極性面上に作製することができれば、より長波長・高出力・低閾値の LD を実現できるはずである。

## 1.5 半極性 $\{11\bar{2}2\}$ 面の意義

既に述べたように、非極性面 InGa $\bar{N}$  QW は内部電界の低減による IQE の向上が期待される。また、非極性面上の InGa $\bar{N}$  QW においては、歪の面内異方性に起因する状態密度の低減による発振閾値の低減も見込まれている [84]。非極性面の中でもどの面方位が緑色 LD の作製に適しているのかは、非常に興味深いところであり、大いに議論の余地がある。

その中で我々は半極性  $\{11\bar{2}2\}$  面に着目した。その理由の 1 つとして、半極性  $\{11\bar{2}2\}$  InGa $\bar{N}$  QW の内部電界が極めて小さいことが挙げられる [85]。これにより大きな光学利得が期待される。また、Ueda らによって  $\{11\bar{2}2\}$  面特有の偏光スイッチ現象が見出された [86, 87]。これを積極的に利用することで、非極性面では困難な、劈開面をミラーとして用いた LD を実現できる可能性がある。

劈開によってミラーを作製できることには、いくつかメリットがある。1 つはミラー作製プロセスが簡略化されるため、加工時間の短縮やコストダウンに繋がる。もう 1 つは、劈開面は理想的な結晶表面であるため、光学損傷 (Catastrophic Optical Damage: COD) が起こりにくくなると期待される。劈開によりミラーを作製できない場合には、エッチングによりミラーを作製することになるが、端面にダメージが残るため、欠陥準位によりレーザ光が吸収されて熱となり、COD が起こりやすくなると考えられる。つまり、劈開面をミラーとして用いることで COD レベルが向上し、ハイパワー化が可能となる。

閃亜鉛鉱構造を持つ従来の III-V 族半導体や II-VI 族半導体の場合、LD を作製する際には、

劈開によってファブリ・ペロー共振器のミラーを作製することが多い。なぜなら、等方的な (001) 面が結晶成長に用いられることが多く、原理的にはどの方向にキャビティを作製しても利得の大きさは変わらないため、劈開面である (110) 面をミラーとして利用できるからである。

ウルツ鉱構造の場合、劈開可能な面は  $\{11\bar{2}0\}$  ( $a$ ) 面および  $\{1\bar{1}00\}$  ( $m$ ) 面である。  $c$  面上に作製された LD の場合、面内では等方的であるため、どの方向にキャビティを作製しても利得の大きさは変わらない。したがって、 $m$  面をミラーとして使うことができる。

一方、非極性面上に作製した LD では、利得に異方性があるため、キャビティの向きが制限される。例えば、 $(1\bar{1}00)$  ( $m$ ) 面上に LD を作製する場合、通常 InGa $\text{N}$  の双極子遷移の電界ベクトルは  $c$  軸に垂直な方向のみ許容であるため、光学利得の異方性を考慮すると、 $c$  軸方向にキャビティを作製せざるを得ない。したがって共振器ミラーは  $c$  面となるが、 $c$  面は劈開することができないため、反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) などのドライエッチングによりミラーを作製しなければならない。実際に、 $m$  面上の LD 構造では、キャビティは  $c$  軸と平行であり、ミラーは RIE により作製されている [40]。

また、世界初の純緑色 LD を実現した半極性  $\{20\bar{2}1\}$  面上の LD に関しては、最初のデモンストレーションこそ劈開面が用いられていたものの [46]、 $[11\bar{2}0]$  方向の偏光成分が支配的であるため [88]、 $c$  軸を面内に射影した  $[\bar{1}104]$  方向にキャビティを作製した方が光学利得は大きい。したがって、RIE でミラーを作製することになる。

一方、Ueda らが  $\{11\bar{2}2\}$  InGa $\text{N}$  QW において見出した偏光スイッチ現象 [86, 87] を積極的に用いれば、図 1.7 に示すように、劈開ミラーの利用が可能となる。InGa $\text{N}$  QW における偏光スイッチ現象とは、Ga $\text{N}$  上にコヒーレント成長した InGa $\text{N}$  QW において、In 組成の低い ( $< 30\%$ ) 領域では  $m$  軸方向の偏光が支配的であるのに対し、In 組成の高い ( $> 30\%$ ) 領域では  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の偏光が支配的になることである。この現象を利用すれば、高 In 組成すなわち長波長の LD を作製する際に、劈開面である  $(1\bar{1}00)$  面をミラーとして利用することができる。

以上のことから、半極性  $\{11\bar{2}2\}$  InGa $\text{N}$  QW の物性上のメリットについてまとめると、以下のようになる。

- 小さな内部電界
- 小さな状態密度をもつ結晶面内方位がある
- 劈開ミラー

これらのメリットから考えられることは、光学利得が大きい上に、COD が起こりにくいため、高出力の緑色 LD が実現できるということである。そのためには、高品質な結晶を作製し、その能力を十分に発揮させられるかどうかが重要となる。

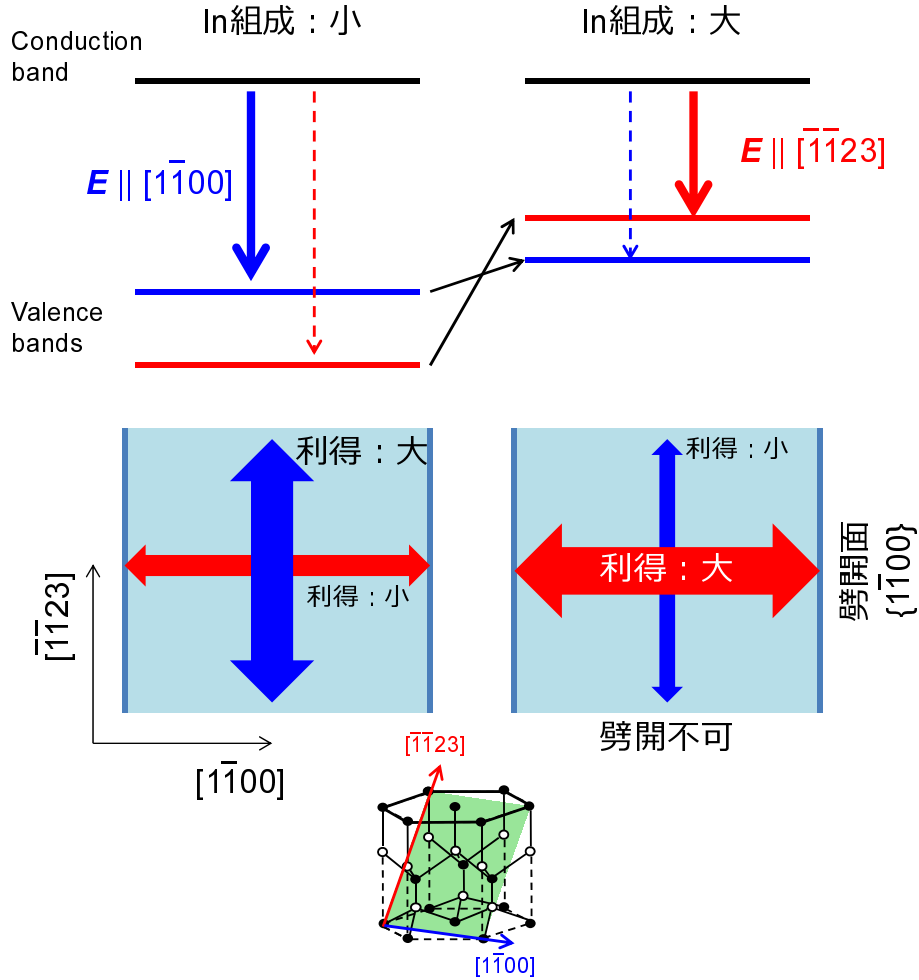


図 1.7  $\{11\bar{2}2\}$  InGaN QW の偏光スイッチ現象を利用した劈開ミラー LD の概念図. 矢印の向きと太さは、それぞれ伝搬する光の向きと利得の大きさを表す.

### 1.5.1 $\{11\bar{2}2\}$ InGaN QW を用いた LD の現状

ここで、我々が着目している半極性  $\{11\bar{2}2\}$  InGaN QW を用いた LD の現状について触れておく.  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上的レーザ構造の光励起による発振は、2007 年に京都大学の Kojima らにより初めて達成された [89]. その後、2008 年には、UCSB の Asamizu らにより電流注入によるレーザ発振が実現された [43]. この面方位の現在の最長発振波長は、電流注入では 497 nm である [45]. 一方、光励起では最長で波長 530 nm での誘導放出が 2011 年に報告されている [90]. 文献 [90] では、波長 530 nm において、劈開面を用いた  $[1\bar{1}00]$  方向のキャビティの方が  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のキャビティに比べてレーザ発振の閾値が低いことを実証している. しかしながら、スロープ効率はむしろ  $[\bar{1}\bar{1}23]$  キャビティの方が大きく、励起強度を上げていくにつれて光出力は  $[1\bar{1}00]$  方向キャビティを追い越してしまう. その構造は、活性層に 5–8 周期の MQW

を用いるなど、臨界膜厚を超えている可能性が高く、偏光スイッチの駆動力である歪が部分的に解放されてしまっていると考えられる。したがって、 $\{11\bar{2}2\}$  InGaN QW の特性を十分に引き出すためには臨界膜厚を超えないように注意深く構造設計を行い、GaN 基板上に LD 構造をコヒーレントに成長させる必要がある。

## 1.6 本研究の位置づけ

本研究では、緑色領域 (500–550 nm) の劈開ミラーを用いた LD の実現に向け、特に  $\{11\bar{2}2\}$  GaN 基板上への LD 構造の完全なコヒーレント成長によって歪の緩和を防ぐことにより高品質な結晶を実現し、 $\{11\bar{2}2\}$  InGaN QW の特性を最大限に引き出すことを目標とする。

Ueda らの研究により、 $\{11\bar{2}2\}$  GaN 基板上への GaN, InGaN QW のエピタキシャル成長が行われ、偏光スイッチ現象が見出された [86]。また、日亜化学工業との共同研究により青～赤色の LED を試作し、構造や成長条件が最適化されていないにもかかわらず、実用レベルの EQE を実証した [78]。しかしながら、半極性面上へのエピタキシャル成長のメカニズムや最適条件に関して詳細な議論は行われていないのが現状である。

そこで、まずは半極性  $\{11\bar{2}2\}$  GaN 基板上に成長した GaN および InGaN エピタキシャル膜の基礎特性を調べ、高品質化の指針を得る。非極性面上へのエピタキシャル成長のメカニズムには未だ不明な点が多く、これを解明することは学術的・産業的に意義がある。本研究では特に、極性の異なる  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  の違いについて比較し、どちらが LD に向いているかを議論する。

また、本研究で最も重要視しているコヒーレント成長を実現するため、ウルツ鉍構造の非極性面に特有の異方性を考慮した臨界膜厚モデルを構築する。そして、その理論を InGaN や AlGaIn を含む歪多層構造にも拡張し、LD 構造のコヒーレント成長を目指す。

このモデルに基づき、従来の InGaIn ガイド層と AlGaIn クラッド層の組み合わせを用いて、コヒーレント成長可能な範囲で LD 構造を作製すると、光閉じ込めが不十分であることが研究を進めるうちに分かってきた。そこで、コヒーレント成長を維持させつつ、光閉じ込めを向上できる新規構造として、InGaIn/AlGaIn 応力補償超格子および埋め込みボイド構造を AlGaIn の代わりにクラッド層として用いることを提案する。実際に、これらの構造を用いたレーザ構造を試作し、その有用性を検討する。

## 1.7 本論文の構成

本論文は全 8 章からなる。各章の概要について説明する。



## 第 2 章: 半極性 GaN ホモエピタキシの面方位依存性— $(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の比較—

第 2 章では、半極性  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 基板上への GaN ホモエピタキシを行い、表面フォロジ、不純物の取り込み効率、不純物が光学特性に与える影響の面方位依存性について比較を行う。その結果、 $(11\bar{2}2)$  では酸素が取り込まれやすいという問題点が明らかになったため、酸素濃度を低減する方針について議論する。さらに、 $p$  型化のための Mg ドーピングの特性についても述べる。 $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  の表面構造はそれぞれ N 極性  $(000\bar{1})$ 、Ga 極性  $(0001)$  と似た構造を有しているため、これらの違いが上記の特性に与える影響について議論する。

## 第 3 章: 半極性 InGaN ヘテロエピタキシの面方位依存性— $(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の比較—

半極性  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 基板上への InGaN のヘテロエピタキシャル成長を行い、In 取り込み効率や InGaN/GaN ヘテロ界面の平坦性について比較する。これらの特性は、GaN ホモエピタキシと同様に、表面構造の違いに起因する面方位依存性を持つため、そのメカニズムについて議論する。また、それぞれの面方位について、LED や LD などのデバイスに対する適性にも言及する。その結果、LD 作製には  $(11\bar{2}2)$  の方が適していることが明らかになったため、第 4 章以降では  $(11\bar{2}2)$  のみを使用する。

## 第 4 章: 非極性面ヘテロ構造の臨界膜厚

第 4 章では、非極性面の臨界膜厚を理論的に計算するために、等方的な材料系で発展した理論をもとに異方性を考慮した臨界膜厚モデルを構築する。これにより臨界膜厚の成長面方位依存性の計算が可能となる。この理論を用いて計算した臨界膜厚と  $(11\bar{2}2)$  InGaN 単層膜、AlGaIn 単層膜の実験結果との比較を行い、モデルの妥当性を実証する。また、InGaIn/GaN MQW に対しては、全体を 1 つの単層膜と見なせばよいことを明らかにする。さらに、この考え方を LD 構造に応用し、圧縮応力を受ける InGaIn や引っ張り応力を受ける AlGaIn を含む歪多層構造の臨界膜厚を予測するモデルを構築する。

## 第 5 章: 半極性 $(11\bar{2}2)$ GaN 基板上へのレーザ構造の設計と作製

まず、緑色 LD を作製するための光ガイド層、InGaIn QW 活性層、AlGaIn 電子ブロック層、 $p$  型 AlGaIn、GaN 層の設計指針について述べる。そして、第 4 章で構築した臨界膜厚モデルに基づいて、半極性  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上に LD 構造をコヒーレント成長させられるように設計を

行う。このように設計した LD 構造を実際に作製し、フォトポンピングによるレーザ発振を試みる。

まだ、緑色発光 LD 構造にデバイス加工を施し、電流注入を行った結果についても述べる。

## 第 6 章: InGaN/AlGaIn 応力補償超格子クラッド層を用いたレーザ構造

第 5 章で得られた結果から、従来の AlGaIn クラッド層と InGaIn ガイド層からなる LD 構造を用いる場合、 $\{11\bar{2}2\}$  GaN 基板に対してコヒーレント成長可能な範囲では、十分な光閉じ込めを得ることが難しいことが明らかとなる。そこで、格子緩和の原因となる応力を蓄積させることなく屈折率を変化させられるクラッド構造として InGaIn/AlGaIn 応力補償超格子 (Stress-Compensated Superlattice: SCSL) を提案する。作製した SCSL に対して構造評価および光学特性の評価を行い、クラッド層としての適性について議論する。また、SCSL を用いた LD 構造の作製を試みた結果についても述べる。

## 第 7 章: 埋め込みボイドクラッド層を用いたレーザ構造

第 6 章と同様に光閉じ込めを向上させるための構造として、埋め込みボイドクラッド構造を提案する。これは空気の屈折率が 1 であることを利用して、クラッド層の実効的屈折率を低下させる試みである。本章では埋め込みボイド構造の作製方法を確立する。さらに、これを用いたレーザ構造を作製し、その効果について議論する。

## 第 8 章: 本研究の総括と今後の展望

第 8 章では、本研究のまとめと今後の課題についてまとめる。また、本研究で得られた知見をもとにした将来展望についても述べる。



## 第 2 章

# 半極性 GaN ホモエピタキシの面方位依存性—(11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) の比較—

### 2.1 はじめに

半極性面上の成長に用いる基板 (テンプレート) としては, 選択再成長によって作製した GaN マイクロファセット構造, または GaN バルク結晶から切り出した半極性 GaN 基板が考えられる. しかしながら, GaN マイクロファセット上の成長では付着原子の面内拡散により, InGaN の In 組成に不均一が生じるため [91], 多色発光デバイスとしては有用であるが, LD には適さない. しかも, デバイス加工プロセスが複雑になってしまう. また, Si やサファイアなどの異種基板上への大面積半極性 GaN テンプレートを作製する試みも行われているが [92, 93], 作製工程が複雑である. そこで本研究では, GaN バルク結晶から切り出した半極性バルク GaN 基板を用いることにした. バルク基板上へのホモエピタキシでは, 格子不整合および熱膨張係数差が無いため, 新たに転位が発生することはなく, 理想的には高品質なエピタキシャル膜を得ることが可能である. また, 導電性基板を用いることにより縦型のデバイス作製が可能となり, 横型と比較して電流密度を均一にすることができる. また,  $n$  型層を露出させるためのエッチングが不必要なため, デバイス加工が簡略化できる.

従来はサファイアや SiC 基板上のヘテロエピタキシにより得られた GaN 薄膜 (転位密度:  $10^8$ – $10^9$   $\text{cm}^{-2}$ ) が用いられていたが, 近年, バルク GaN 結晶の研究開発の進展により, 高品質な GaN 基板を利用できるようになってきた. 例えば, HVPE により作製された GaN 基板の貫通転位密度は典型的には  $10^6$   $\text{cm}^{-2}$  オーダであり, トップデータでは  $10^4$   $\text{cm}^{-2}$  も達成されている [94]. さらに, アモノサーマル法により作製された GaN 基板は転位密度が極めて低く, 研究レベルでは  $10^3$   $\text{cm}^{-2}$  オーダが報告されており [95], 製品レベルでは  $10^4$   $\text{cm}^{-2}$  オーダのものが既に量産されている [96]. その他の成長方法として, 高圧溶液成長 (High-Pressure Solution Growth: HPSG) 法や Na フラックス法により転位密度が  $10^2$   $\text{cm}^{-2}$  台という極め

て高品質な GaN 結晶が実現されている [97, 98]. 本研究では, 比較的安価で量産に向いている HVPE により作製された GaN 基板を使用する.

GaN 基板の上にホモエピタキシしたからといって, 必ずしも高品質なエピタキシャル膜が得られるとは限らない. 基板表面の状態や成長条件によっては, 所望の結晶面以外の余分なファセットおよび欠陥の発生が十分に起こり得る. Ueda らは {11 $\bar{2}2$ } GaN バルク基板上へのホモエピタキシを世界に先駆けて行い, 高品質なエピタキシャル膜が得られることを実証した [77]. しかしながら, その成長条件の詳細や, (11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) の違いについてはあまり議論されていない. さらに, 高性能なデバイスの実現のためには, 意図しない不純物の混入を防ぐとともに, ドーピング濃度やプロファイルの制御性を高める必要がある. そこで本章では, 半極性 {11 $\bar{2}2$ } GaN 基板上への成長における基礎的な特性を調べるため, MOVPE により作製した GaN ホモエピタキシャル膜の評価を行った.

## 2.2 (11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ )

窒化物半導体の最安定相であるウルツ鉱構造は一般的に反転対称性を有しておらず, 極性が存在する. したがって, (11 $\bar{2}2$ ) とその裏の面である ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) は等価ではなく, 互いに逆の極性を有する<sup>\*1</sup>. (11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) ではピエゾおよび自発分極の向きが逆になるため, LED や LD などのダイオード構造では, 極性によってビルトイン電界も加えた内部電界の大きさが異なる. また, 表面の構造が異なるために, エピタキシャル成長にも影響を及ぼすと考えられる. 図 2.1(a), (b) にそれぞれ  $m$  軸および  $a$  軸方向から見た GaN の代表的な面方位の結晶構造を示す. また, 図 2.1(c) には,  $m$  軸方向から見た (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) 表面付近の拡大図を示す.

極性面である (0001) 面では, Ga 原子から結晶内部に向かって結合手が 3 本, 結晶外部に向かって結合手が 1 本伸びている. したがって, Ga は N に比べて安定である. (0001) 面は Ga 極性面とも呼ばれる. 一方, (000 $\bar{1}$ ) 面では逆に N 原子から結晶内部に向かって結合手が 3 本伸びているため, N の方が安定である. (000 $\bar{1}$ ) 面は N 極性面とも呼ばれる. 無極性面である {11 $\bar{2}0$ } 面や {1 $\bar{1}00$ } 面では Ga 原子と N 原子から結晶外側に伸びる結合手の数が等しいため, 極性は存在しない.

半極性面に関しても, 極性面ほど顕著ではないが, 表裏で構造が異なる. 図 2.1(c) に示すように, (11 $\bar{2}2$ ) 面では, N 原子から結晶内部に 2 本, 外部に向かって 1 本の結合手が伸びている. 残りの 1 本は結晶表面とほぼ平行に伸びている. 一方, Ga 原子からは結晶内部に 1 本, 外部に向かって 2 本の結合手が伸びている. したがって, N サイトの方が Ga サイトに比べて安定であり, N 極性ライクな面であるといえる. 逆に ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) 面では Ga サイトの方が安定であり, Ga

<sup>\*1</sup> ミラー指数の表記に注意されたい. ( $hkl$ ) は特定の面方位を表し,  $\{hkl\}$  は等価な面方位全てを含む. また,  $[hkl]$  は特定の方向を表し,  $\langle hkl \rangle$  は等価な方向全てを含む.

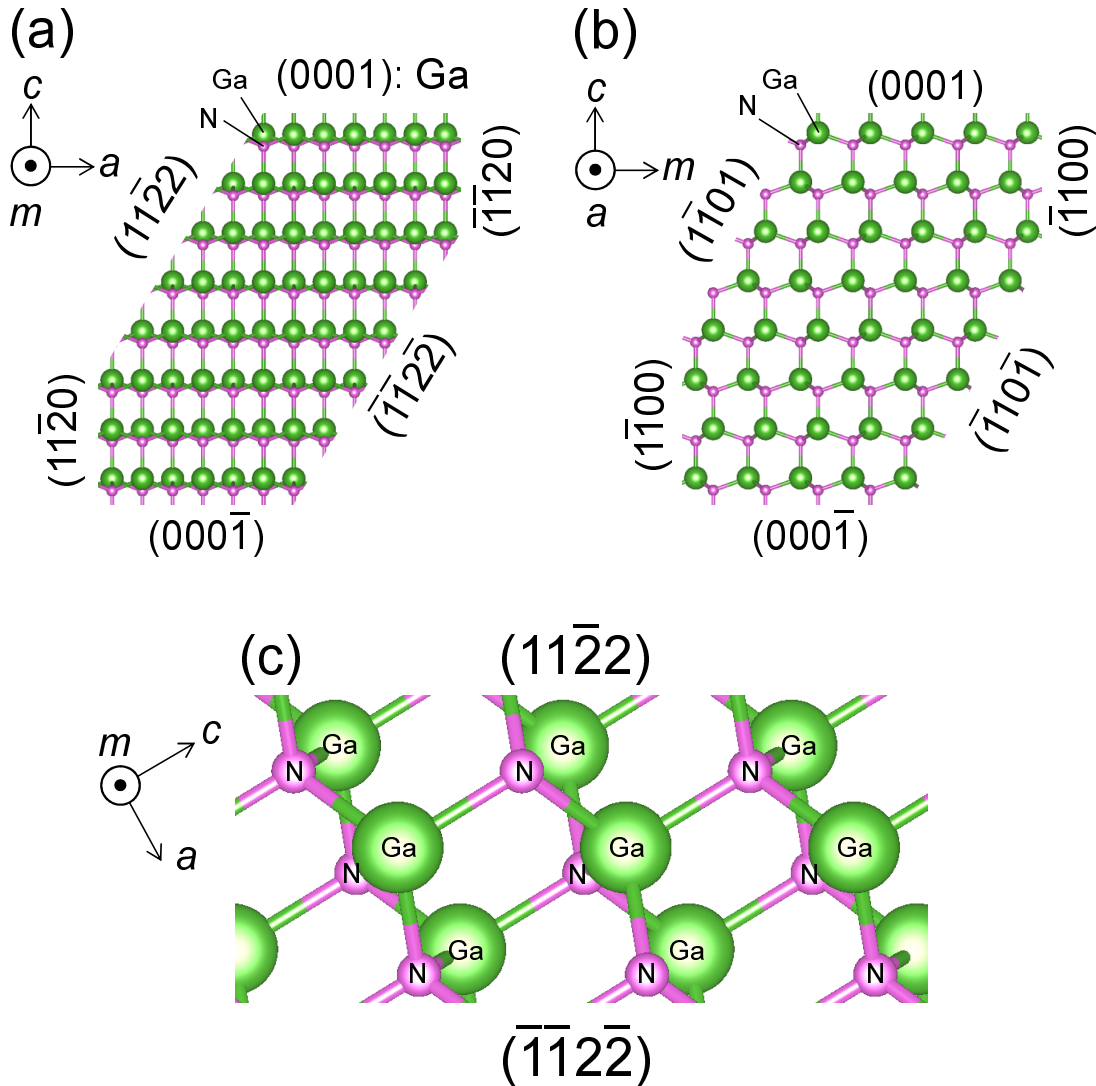


図 2.1 GaN の代表的な面方位の結晶構造. (a)  $m$  軸方向から見た断面図, (b)  $a$  軸方向から見た断面図, (c)  $m$  軸方向から見た  $(1122)$  および  $(1122)$  表面付近の拡大図.

極性ライクな面であるといえる. 同様に,  $(1\bar{1}01)$  は N 極性ライク,  $(\bar{1}10\bar{1})$  は Ga 極性ライクな面である. 本章では, これらの違いが GaN ホモエピタキシャル成長にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするのが目的である.

## 2.3 GaN の MOVPE 成長における面方位依存性に関する先行研究

図 2.1 に示したように, 面方位によって表面の結晶構造が異なる. そのため, 表面モフォロジーや不純物の取り込みに差が生じると考えられる. これまでに, GaN のエピタキシャル成長の面方位依存性に関する研究がいくつか行われてきたので, ここで紹介する.

例えば, GaN の表面モフォロジに関しては, Ga 極性 (0001) 面では非常に平坦なステップテラス構造が形成されるのに対し, N 極性 (000 $\bar{1}$ ) 面では六角柱状のヒロックが形成されやすいことが知られている [99]. そこで, オフ角をつけた基板を使用することで平坦な GaN が得られるという報告がある [100]. したがって, N 極性面上では付着原子の拡散長が短く, オフ角をつけることで高密度のステップに付着原子が取り込まれ, 平坦性が向上したと考えられる. また, オフ基板を使用することで励起子発光のピークが顕著に見えるようになったという報告もある [101]. このように, 極性面においては極性の違いによるエピタキシャル膜の表面モフォロジの違いについて研究が行われているが, 半極性面においては, 極性の違いがモフォロジに与える影響は調べられていない.

不純物の取り込みの面方位依存性については, As 化合物や P 化合物といった III-V 族半導体では既に系統的な研究が行われている [102]. 一方, GaN に関しては, 例えば Sumiya らは, *c* 面サファイア上に成長した Ga 極性 (0001) および N 極性 (000 $\bar{1}$ ) GaN の低温 PL スペクトルや意図しない不純物 (C, O, Al, Si) の取り込みについて議論している [103]. 彼らは, N 極性 (000 $\bar{1}$ )GaN の方が Ga 極性 (0001)GaN に比べて光学的な品質が悪く, C, O, Al が取り込まれやすいことを明らかにした. また, Fichtenbaum らは, Ga 極性 (0001) および N 極性 (000 $\bar{1}$ ) GaN/sapphire テンプレート上に成長した GaN 薄膜中の意図しない不純物 (C, O, H) および意図的なドーパント (Mg, Si) の濃度およびプロファイルについて調べた [104]. 彼らは, N 極性面の方がより O が取り込まれやすく, Ga 極性面の方がより C が取り込まれやすいことを実験的に示した. また, Mg, Si の取り込み効率は両面で同等だが, Ga 極性面の方がより Mg のメモリ効果が大きいことを示した. Cruz らは, Ga 極性 (0001), N 極性 (000 $\bar{1}$ ) のみならず, 無極性面 [(1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0)] や半極性面 [(11 $\bar{2}$ 2), (11 $\bar{2}$  $\bar{2}$ ), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$  $\bar{1}$ )] を含む様々な面方位に対して Fe, Mg, O, C の取り込みを調べた [105]. これらの結果に共通することは, N 極性 (000 $\bar{1}$ ) または N 極性ライクな半極性面 [(11 $\bar{2}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1)] において O が取り込まれやすいということである. それ以外の不純物に関しては成長条件依存性があり, コンセンサスは得られていない.

これらの文献では, N 極性面または N 極性ライクな半極性面において O が取り込まれやすいメカニズムを次のように説明している. N 極性 (000 $\bar{1}$ )GaN 表面では, 各 N 原子は結晶内部の Ga 原子に向かう 3 本の結合手および結晶の外側に向かう 1 本の未結合手 (ダングリングボンド) を有する. したがって, 表面の N サイトは Ga サイトよりも安定である. 通常, O 原子は N サイトに取り込まれるため, N 極性 GaN は Ga 極性 GaN に比べて O を取り込みやすいと考えられる. N 極性ライクな半極性面に関しては, N 極性面と同様の状況である.

## 2.4 成長プロセス

本節では MOVPE による成長のプロセスについて説明する. 本研究で用いた MOVPE 装置の概略図を図 2.2 に示す. 成長炉は横型フェイスダウン方式であり, 2 インチ基板を 1 枚設置

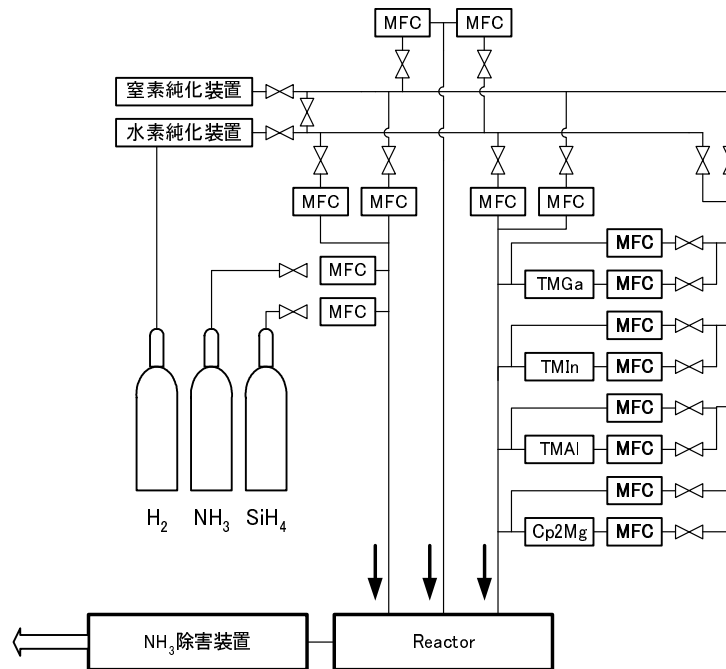


図 2.2 本研究で使した MOVPE 装置の概略図.

することができる. 基板の加熱はカーボン製のヒータにより行う. 熱電対により温度を測定し, PID 制御により成長炉温度を自動的に安定させることができる. Ga および N 原料にはそれぞれトリメチルガリウム (Trimethylgallium: TMG), アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) を使い, キャリアガスとして水素を用いた. 成長炉圧力は 300 Torr とした.

#### 2.4.1 半極性 $\{11\bar{2}2\}$ GaN 基板

成長用基板として, 古河機械金属株式会社より購入した半極性  $\{11\bar{2}2\}$  GaN バルク基板を用いた. Si がドーピングされており,  $n$  型の導電性を示す. これは以下のようなプロセスで作製されたものである. まず,  $c$  面サファイア基板上に HVPE により GaN 厚膜を成長する. 次に GaN 厚膜をサファイア基板から剥離し,  $\{11\bar{2}2\}$  面 ( $c$  面とのなす角:  $58.4^\circ$ ) に沿って切断する. 最後に両面を化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) により平坦化する. 両面が CMP 処理されているため,  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  とともに成長が可能である. LD を作製するには, 基板の表裏に電極を施し, 縦方向に電流を流す方が電流の均一性の観点から好ましい. そのために, Si がドーピングされた  $n$  型基板を用いた. 貫通転位密度は  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  台であり, 室温での典型的なキャリア密度は  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である.

$\{11\bar{2}2\}$  GaN バルク基板の写真および原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) 像を図 2.3 に示す. 表面は非常に平坦であり,  $(11\bar{2}2)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  とともに鏡面である. また, 原子レベルでも平坦性が高く, AFM 測定によって見積もられた二乗平均 (Root Mean Square:



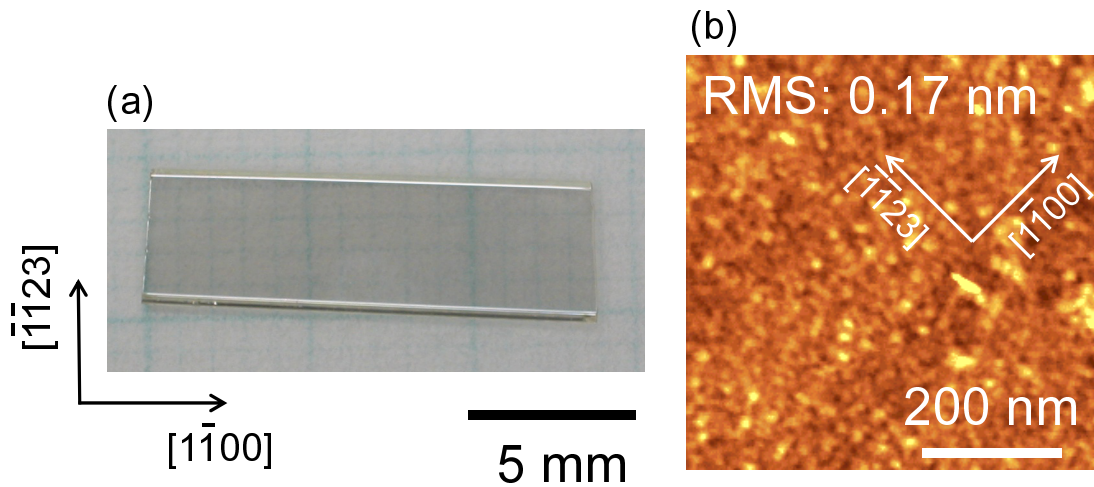


図 2.3  $\{11\bar{2}2\}$  GaN 基板の (a) 写真および (b) 表面 AFM 像.

RMS) 粗さは 0.17 nm であった. 研磨によるダメージや表面酸化膜の影響が懸念されるため, LD 構造の成長に先駆けてアニールおよびある程度の膜厚のホモエピタキシャル成長が必要である.

### 2.4.2 成長前処理

当研究室所有の MOVPE 成長炉は, 横型フェイスダウン方式であり, 基本的には直径 2 インチのウェーハしか設置できない構造となっている. そのため最大でも約 1 cm 角の  $\{11\bar{2}2\}$  GaN バルク基板を成長炉に設置するためには何らかの工夫が必要である. そこで,  $\{11\bar{2}2\}$  GaN バルク基板を 2 インチサファイア基板に AlN ペースト (アテムコ社製セラマボンド 865) で貼り付けることにした.

基板の準備方法を以下に述べる.  $\{11\bar{2}2\}$  GaN 基板をダイヤモンドスクライバにより所望の大きさにカットした後, アセトン, メタノール, 超純水の順に各 3 分ずつ超音波洗浄を行う. その後, AlN ペーストを用いて GaN 基板をサファイアに貼り付け, 1 時間自然乾燥させた後, ホットプレート上で  $150^{\circ}\text{C}$  に保持して 2 時間乾燥させることによってペーストを硬化させる. 乾燥後, 直ちに MOVPE 装置のグローブボックス内に搬送し, 結晶成長に使用するまで保管する. グローブボックスは常に乾燥窒素で満たされているため, 基板表面の酸化や汚染の影響は少ないと考えられる.

### 2.4.3 成長シーケンス

前節で説明した手法で準備した基板を MOVPE 炉内に設置し, 成長を行った. 成長シーケンスを図 2.4 に示す. 最初にドライポンプによる減圧を行い, 圧力自動制御 (Auto Pressure

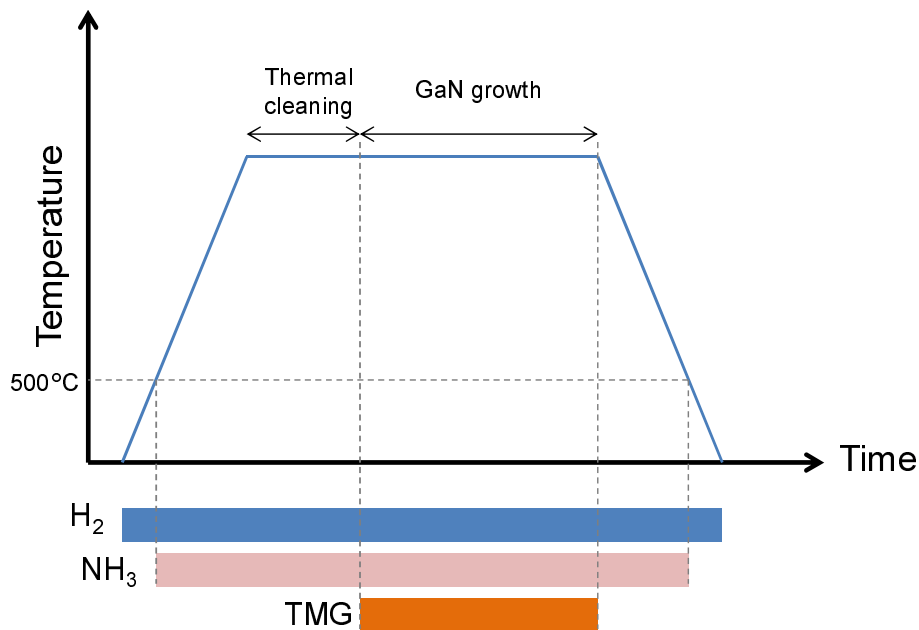


図 2.4 アンドープ GaN ホモエピタキシャル膜の成長シーケンス.

Control: APC) により成長炉圧力を 300 Torr に保つ. その後, 抵抗加熱により温度を上げていき, 500 °C になったところで  $\text{NH}_3$  を導入する. さらに温度を上げ, 所望の成長温度に到達したところで温度を保持し, 15 分間アニールを行う. 本研究では, アニール温度と成長温度は同じである. その間に TMG のバブリングを行い, ベントラインに流しておく. アニール後, バルブの切り替えによって直ちに TMG をリアクタに流し, 成長を開始する. 成長終了後, 温度を下げる際に, 500°C を切るまでは  $\text{NH}_3$  を流しておく. これは平衡蒸気圧が高い N 原子の脱離を防ぐためである.

## 2.5 アンドープ GaN

アンドープ GaN の平坦性は, その上に成長する QW の均一性に影響するため, できるだけ平坦であることが望ましい. また, 残留 (意図せずに混入する) 不純物はキャリア密度の制御性や光学特性などに影響を与えるため, 不純物の少ない高品質な膜を得ることが重要である. そこで,  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 基板の上にアンドープ GaN ホモエピタキシャル膜を成長し, 各種評価を行った.  $\text{NH}_3$  流量は 210 mmol/min で一定とし, TMG 流量を 139  $\mu\text{mol}/\text{min}$  から 34.7  $\mu\text{mol}/\text{min}$  まで変化させることで V/III 比を 1500–6000 の範囲で変化させた. また, 成長温度は 930–960 °C とした.

試料の評価に関しては, まずは AFM によって表面モフォロジを観察し, その成長条件依存性を調べることにより最も平坦性の高い表面を得られる成長条件を探った. 次に, 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) により断面を観察した. さらに二次イオン質

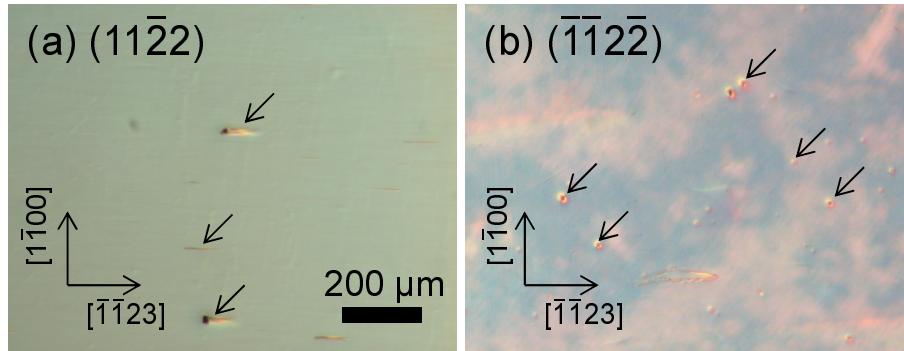


図 2.5 (a)  $(11\bar{2}2)$  および (b)  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜のノルマルスキ微分干渉顕微鏡像. 特徴的なピットを矢印で示している.

量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) により不純物 (O, C, Si) の濃度を評価した. また, 低温でのフォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) 測定により光学的な品質の評価を行った.

### 2.5.1 $(11\bar{2}2)$ および $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ GaN 表面のピット

詳細な評価内容に移る前に,  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 表面に現れる特徴的なピットについて触れておく. 図 2.5 に, 典型的な  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜のノルマルスキ微分干渉顕微鏡像を示す.  $(11\bar{2}2)$  GaN 表面には,  $[1\bar{1}23]$  方向に細長い形状のピットが現れる. 一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 表面には, 円形のピットが現れる. これらはいずれも密度が  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  のオーダーであり, 基板の転位密度と比較すると極めて少ない. すなわち, 転位と 1 対 1 で対応しているわけではない. また, 成長条件との相関が見られないため, その起源は不明である. これらは  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 表面に必ず現れるため, 表裏の判別にも使用することもできる.

### 2.5.2 表面モフォロジの比較

図 2.6 にアンドープ GaN 表面の AFM 像の V/III 比依存性を示す. 以下で述べるように,  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  では顕著な違いが見られた.  $(11\bar{2}2)$  GaN の表面にはナノサイズの島状構造が見られる. しかし最適な条件である V/III=1500 のときには島状構造はほぼ消滅し,  $[1\bar{1}23]$  方向に沿ったストライプ状の構造が現れた. これは  $\{n\bar{n}01\}$  面 ( $n$ : 自然数) により構成されるファセット構造であると考えられる.

一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 表面は V/III 比にはほとんど依存しないことが分かった. また, その RMS 粗さは  $\{11\bar{2}2\}$  GaN の 1 分子層 (Monolayer: ML, 0.136 nm) と同等であるため, 原子レベルで平坦であると言える.

ここで,  $(11\bar{2}2)$  GaN 表面の変化が本当に V/III 比によるものなのかどうかについて議論す

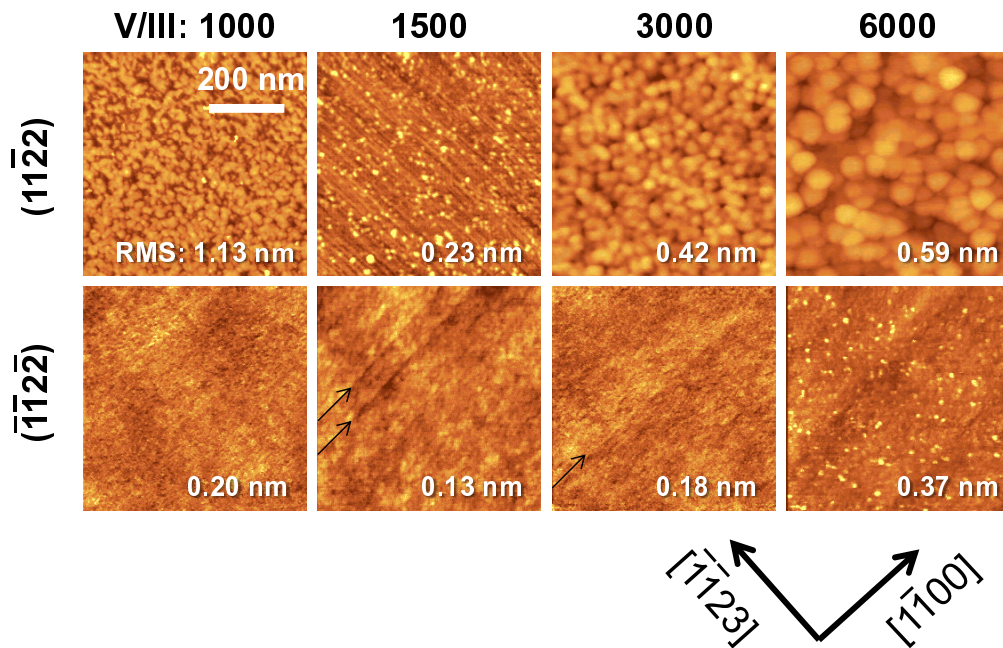


図 2.6 (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}1\bar{2}2$ ) GaN ホモエピタキシャル膜表面の AFM 像の V/III 比依存性.

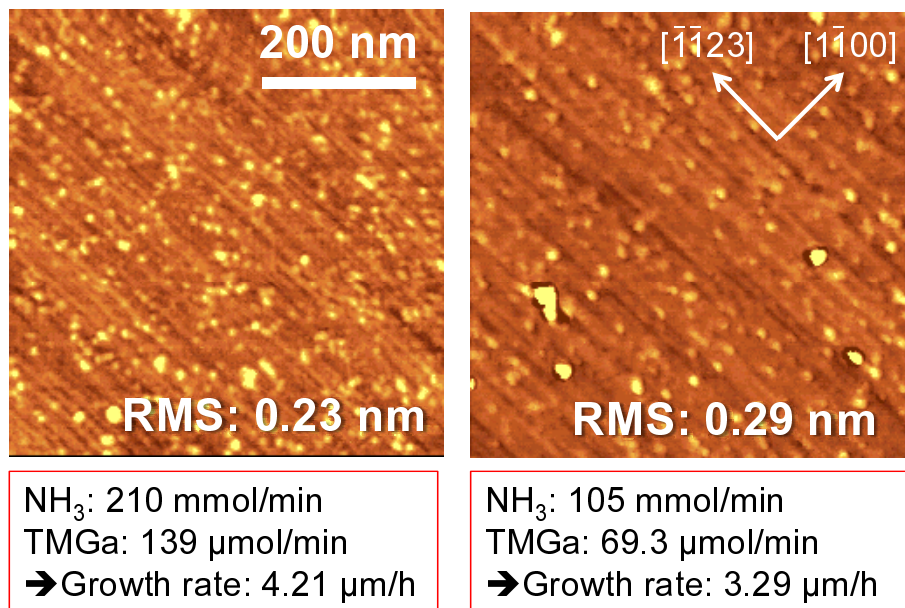


図 2.7 V/III 比は同じだが成長レートが異なる (11 $\bar{2}2$ ) GaN ホモエピタキシャル膜の AFM 像の比較.

る. 詳しくは第 2.5.2 節で述べるが, 成長レートは V/III 比に依存する. したがって, 上記の (11 $\bar{2}2$ ) GaN 表面の変化は V/III 比というよりも成長レートの影響によるものである可能性がある. そこで, 同一の V/III 比で成長レートが異なる場合に表面がどう変化するかを調べた. 図 2.7 に, V/III 比は 1500 で同じであるが, 成長レートが異なる条件で成長した (11 $\bar{2}2$ ) GaN の AFM 像を示す. 成長レートは原料の総供給量を変えることで変化させた. 図 2.7 に示すよ



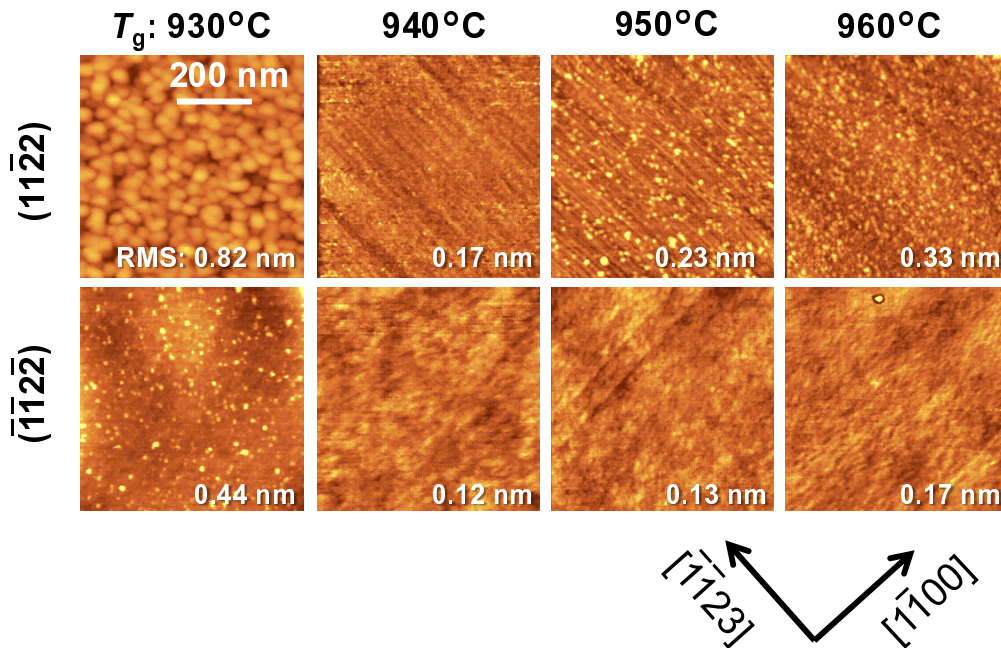


図 2.8  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜表面の AFM 像の成長温度依存性.

うに,  $(11\bar{2}2)$  GaN の表面状態は成長レートには依存しないことが分かった.

次に, 両面の表面モフォロジの成長温度依存性を図 2.8 に示す. V/III 比依存性と同様に,  $(11\bar{2}2)$  GaN の表面は成長温度に敏感であった. 表面平坦性から判断すると, 最適な成長温度は 940–950 °C と考えられる. 一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN は成長温度にほぼ依存せずに, 原子レベルで平坦な表面が得られることが分かった.

これらの結果から,  $(11\bar{2}2)$  GaN は成長条件に敏感であるのに対し,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN は成長条件に依らず非常に平坦な表面が得やすいことが明らかになった. この傾向は Ga 極性 (0001) 面と N 極性 (000 $\bar{1}$ ) 面の違いと同様であり, 同様のメカニズムで説明できると考えられる.

上述したように, N 極性面では N サイトは安定である. さらに, 窒化物半導体は, 極端に N リッチな条件で成長するため, N 極性 GaN の表面は N 終端されていると考えられる. このような状況下では, Ga 原子の拡散距離は N 原子によって制限される. したがって, N 極性ライクである  $(11\bar{2}2)$  GaN 表面では, 付着原子の拡散距離が短く, 平坦な表面を得るための成長ウィンドウが狭いと考えられる. すなわち, 成長温度が低すぎると (V/III 比が高すぎると) Ga 原子の拡散が妨げられ, 成長温度が高すぎると (V/III 比が高すぎると) Ga 原子の蒸発が促進されると推測される.

そこで, オフ基板を使用することで 2 次元成長を促進することを考える. 実際に図 2.9 に示すように,  $[1\bar{1}00]$  方向に  $1^\circ$  オフ角を付けた基板を用いることで, V/III 比 3000 でも平坦な表面が得られることが分かった. 一方で,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向へのオフ角は, むしろ表面が荒れる結果となった. これは,  $c$  面ステップよりも  $m$  面ステップの方が付着原子の取り込みに有効であるこ

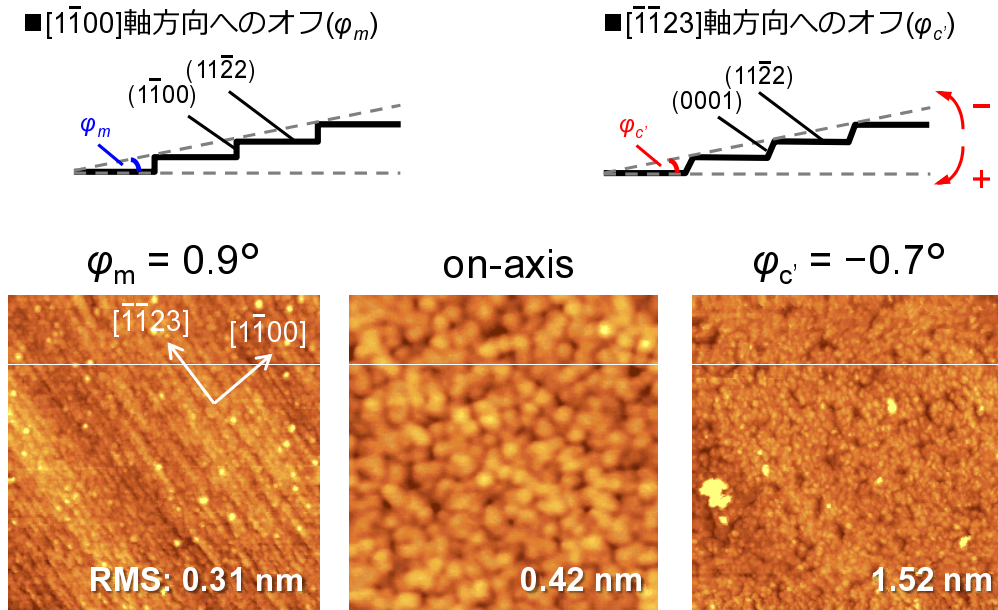


図 2.9 (11 $\bar{2}2$ ) GaN ホモエピタキシャル膜の表面モフォロジのオフ角依存性 (V/III=3000,  $T_g=950^\circ\text{C}$ ).

とを示唆している。

### 2.5.3 断面 SEM 観察

アンドープ GaN ホモエピタキシャル膜の膜厚 (成長レート) を評価するため、断面 SEM 観察を行った。ダイヤモンドスクライバにより (11 $\bar{1}00$ ) 面を劈開し、[1 $\bar{1}00$ ] 方向から観察を行った。測定には日本電子 (JEOL) 社製 JSM-6500F を用い、加速電圧は 5 kV、ビーム電流は 30 nA とした。

図 2.10 に示すように、V/III 比が増加するにつれて (11 $\bar{2}2$ ) GaN の成長レートが低下することが分かる。また、その変化は  $\text{NH}_3$  供給量を固定して TMG を変化した場合、TMG 供給量を固定して  $\text{NH}_3$  供給量を変化させた場合のいずれも同様であった。V 族原料である  $\text{NH}_3$  の供給量が増加すると、 $\text{NH}_3$  の分解によって生じる H 原子も増加するため、GaN のエッチングが促進され、成長レートが低下すると考えられる。一方で、 $\text{NH}_3$  供給量を固定した場合、成長レートは TMG の供給量にほぼ比例している。

SEM 観察では、対象となる材料からの 2 次電子の放出されやすさの違いによって像のコントラストが現れる。例えば、物質の角の部分ではエッジ効果により 2 次電子が放出されやすいため、平坦な場所よりも明るく見える。また、材料のフェルミ準位の違いもコントラストとなって現れる。例えば、同じ物質であっても  $n$  型領域では暗く、逆に  $p$  型領域では明るく見えることが知られている [106]。図 2.11 に示すように、(11 $\bar{2}2$ ) GaN は基板と比較して暗いコントラ

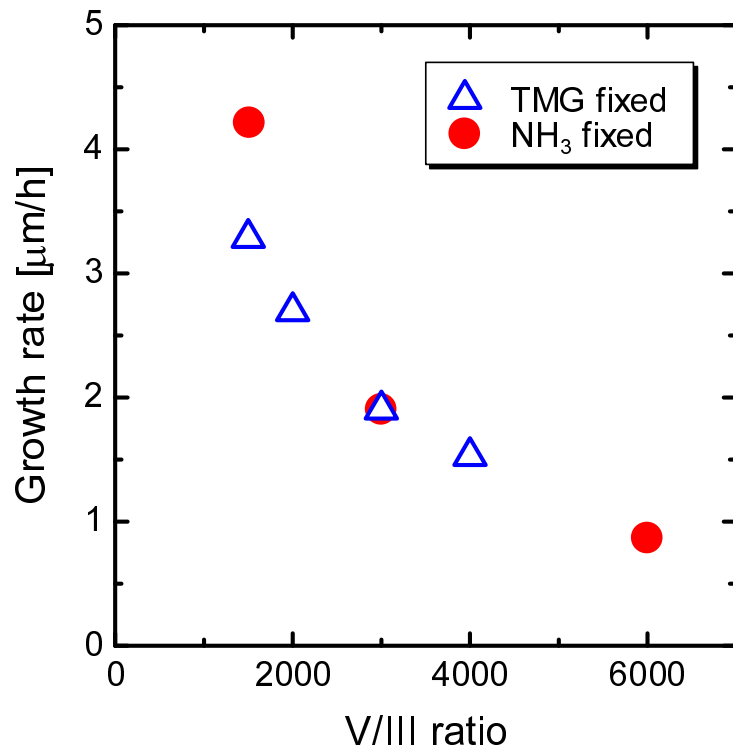


図 2.10  $(11\bar{2}2)$  GaN ホモエピタキシャル膜の成長レートの V/III 比依存性. V/III=3000 を標準条件とした.

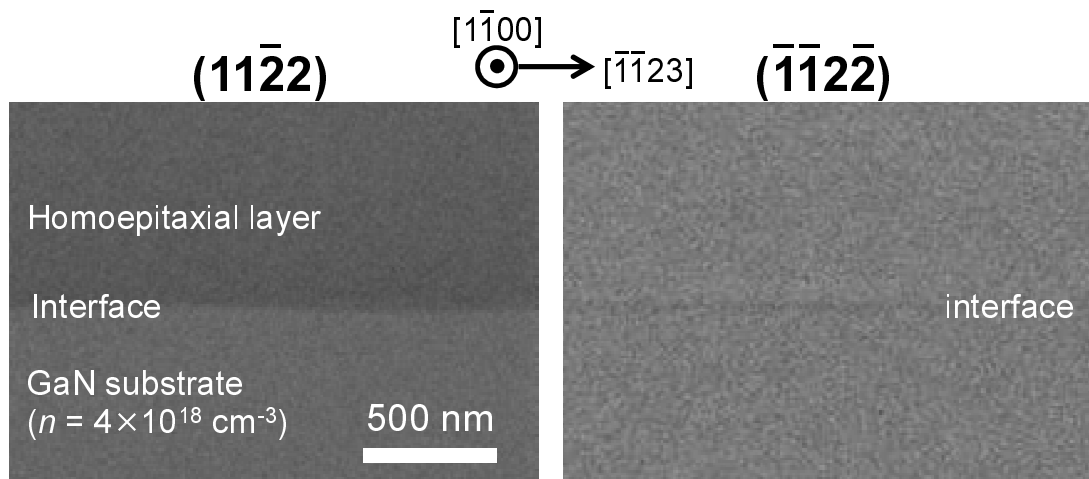


図 2.11  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜の断面 SEM 像.

ストになっているのに対し,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN は基板とほぼ同じコントラストである. ただし, エピタキシャル膜と基板との界面にはコントラストが見られる. この結果から,  $(11\bar{2}2)$  GaN においてはドナー型の不純物が基板よりも多く取り込まれ, 基板よりも残留電子密度が増加していることが示唆される. 一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN は基板と同程度かそれ以下の不純物濃度であることが窺える.

表 2.1 アンドープ (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN 中の O, C, Si 濃度. D.L. は検出限界 (Detection Limit) を表す.

	[O] (cm $^{-3}$ )	[C] (cm $^{-3}$ )	[Si] (cm $^{-3}$ )
(11 $\bar{2}2$ ) GaN	$1 \times 10^{19}$	$3 \times 10^{16}$	$1 \times 10^{16}$ (D.L.)
( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN	$1 \times 10^{16}$ (D.L.)	$3 \times 10^{15}$ (D.L.)	$1 \times 10^{16}$ (D.L.)

### 2.5.4 不純物の取り込み

前節で基板の表裏の違いにより不純物の取り込みに差があることを示唆する結果を得た. そこで, 本節では取り込まれた不純物の種類と濃度を SIMS 測定により定量的に評価した. 試料のエッチングには Cs $^{+}$  イオンを用い, 加速電圧は 5 kV とした.

(11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN の SIMS 測定結果を表 2.1 に示す. (11 $\bar{2}2$ ) GaN ではおよそ  $1 \times 10^{19}$  cm $^{-3}$  と高濃度の O が取り込まれていることが分かった. O 原子の大きさは Ga よりも N に近いので, V 族サイトに入ってドナーとなりやすい. したがって, (11 $\bar{2}2$ ) GaN の断面 SEM のコントラストは主に高濃度の O によるものであることが明らかとなった. O の混入は LED におけるエレクトロルミネッセンス (Electroluminescence: EL) 強度の低下を招くことが指摘されており [115–117], O はなるべく混入しない方が望ましいと考えられる. 第 2.5.5 節では, O 濃度低減のための方法について議論する.

一方, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN では O, C, Si とともに非常に少ないことが分かった. しかしながら, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) アンドープ GaN と基板の界面では Si 濃度が高くなっており, これが SEM 像における界面のコントラストとして表れていると考えられる. 界面における Si の起源としては, 基板表面の CMP を行う際のシリカの残留物であると考えられる.

### 2.5.5 光学特性

#### 低温 PL 測定

アンドープ GaN の光学的な品質を評価するため, 低温 PL 測定を行った. 測定系を図 2.12 に示す. 励起光には He-Cd レーザ [波長 325 nm, 連続波 (Continuous Wave: CW), 1.3 W/cm $^2$ ] を用い, クライオスタットにより試料を 13.5 K に冷却した. 発光を 1m 分光器 (グレーティング: 2400 mm $^{-1}$ ) により分散し, 液体窒素冷却 CCD により検出した. 本測定系のエネルギー分解能は約 0.1 meV である.

図 2.13 に (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN ホモエピタキシャル膜の低温 PL スペクトルを示す. (11 $\bar{2}2$ ) GaN の PL スペクトルには, 3.49 eV 付近にピークを持ち, 低エネルギー側に裾を引い



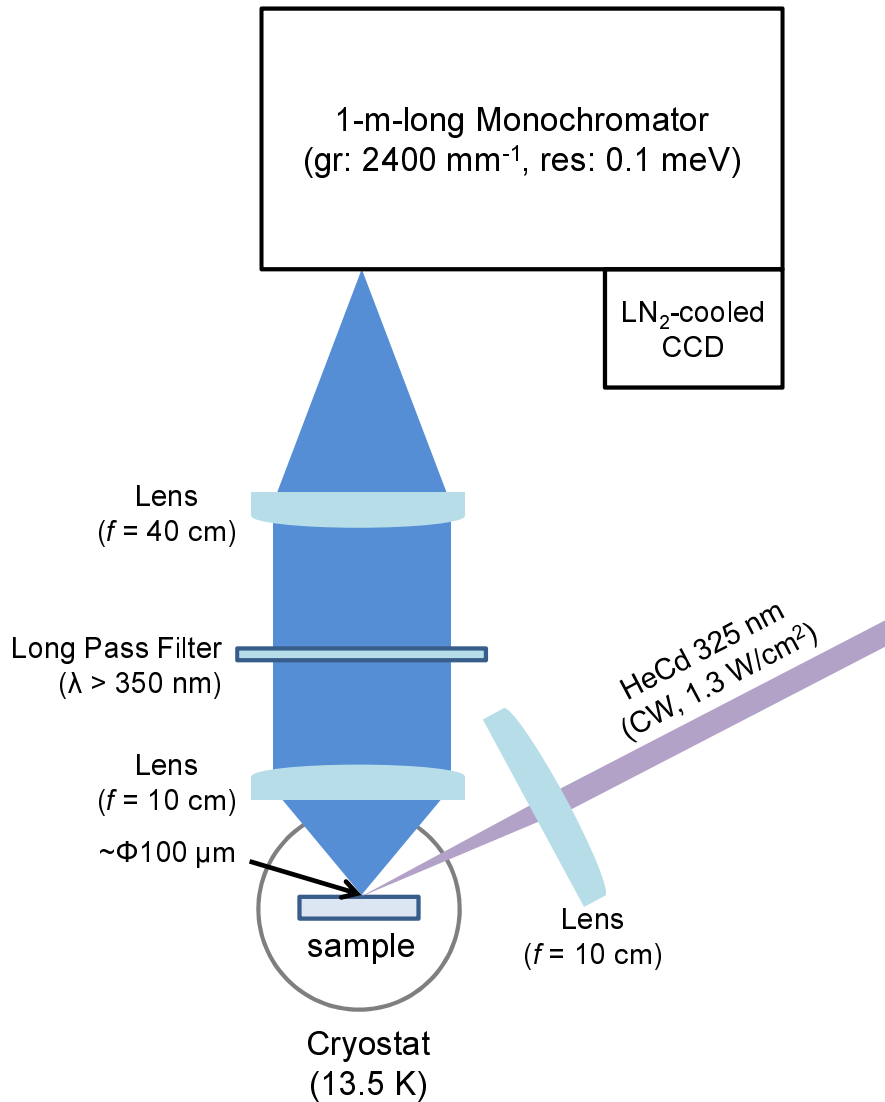


図 2.12 GaN ホモエピタキシャル膜の低温 PL 測定系.

ている準位が見られる. 一方, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN の PL スペクトルにはこのようなピークは見られない. したがって, これは前節で述べたように (11 $\bar{2}$ 2) GaN に O が多量に含まれていることに起因するピークであると推察される. O はドナーとして働くため, 多量のキャリアが存在することによってフェルミ準位が縮退して生じる Burstein-Moss シフトや, 酸窒化物 GaO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> が形成されることによる新たな準位の形成 [107] などが考えられる. かつて, InN のバンドギャップは実際よりも大きく見積もられていた. その理由として残留 O 濃度が高いために上記のような効果が現れたのだと考えられている [108].

高濃度の O が混入しているにもかかわらず, (11 $\bar{2}$ 2) GaN の PL スペクトルには各種励起子の発光ピークが観測された. 3.472 eV, 3.473 eV にはそれぞれ O, Si に関連した A 励起子の中性ドナー束縛励起子 (D<sup>0</sup>X<sub>A</sub>) のピークが見られる. また, 3.476 eV, 3.477 eV には, これら

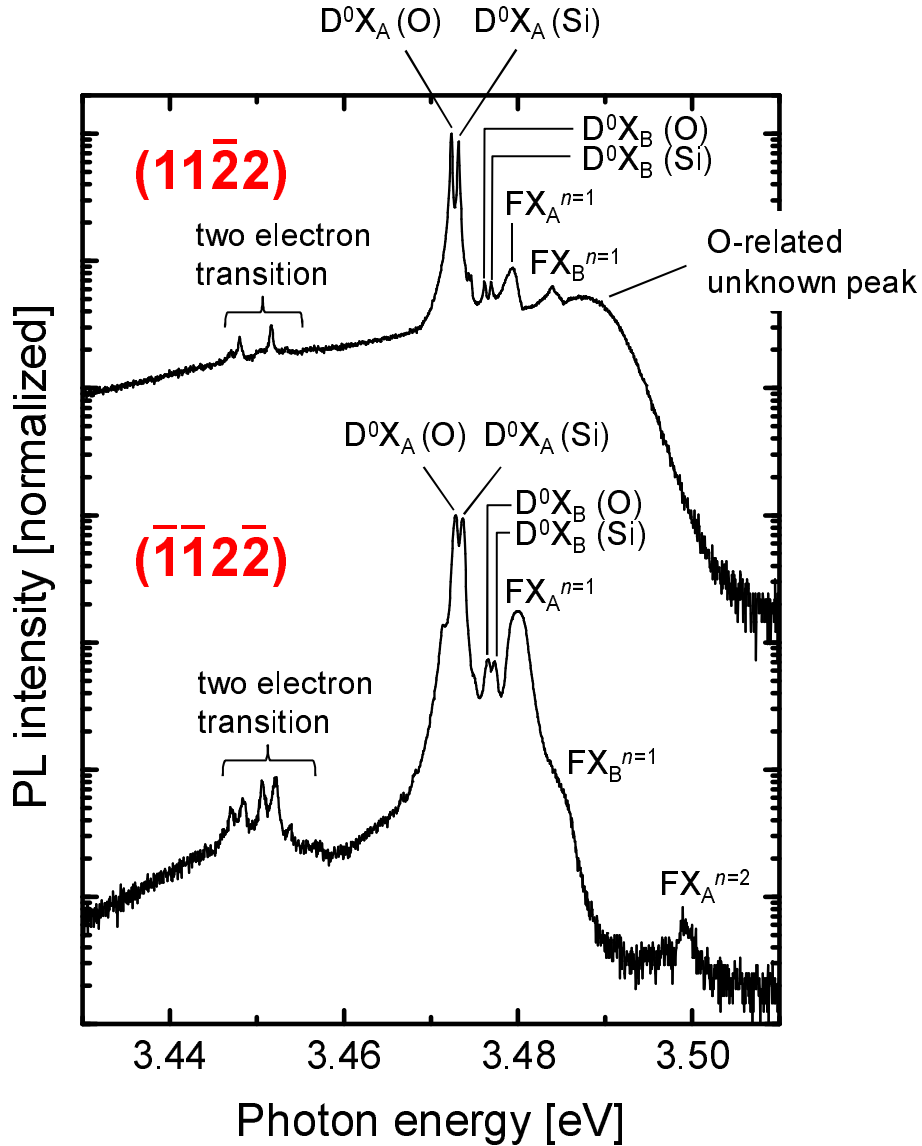


図 2.13  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜の 13.5 K における PL スペクトル。

の B 励起子 ( $D^0X_B$ ) に関連したピークが見られる。これらのピークの半値全幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) は約 0.3 meV であり、アモノサーマル GaN 基板上的の高品質 (0001)GaN ホモエピタキシャル膜と同等の品質であることが分かる [109]。さらに、A, B 自由励起子 ( $FX_A$ ,  $FX_B$ ) のピークがそれぞれ 3.479 eV, 3.484 eV に観測された。

3.45 eV 付近には 2 電子遷移に由来すると思われる 5 本のピークが見られる。これらは低エネルギー側から  $D^0X_A(O)$ ,  $D^0X_A(Si)$ ,  $D^0X_B(Si)$ ,  $D^0X_B(O)$ ,  $FX_A$  に対応すると考えられ、いずれも元のピークとのエネルギー差は約 25 meV であった。2 電子遷移とは、自由励起または束縛励起子の輻射再結合とドナー電子の基底準位から励起準位への遷移が同時に起こる現象であり、GaP [110], Si [111], GaN [112] などで観測されている。

表 2.2 GaN のドナー準位の計算に用いた GaN の物性定数および物理定数.

$m_e^*/m_0$	$m_0$ [kg]	$e$ [C]	$\epsilon_r$	$\epsilon_0$ [F/m]	$h$ [m <sup>2</sup> kgs <sup>-1</sup> ]
0.20	$9.1 \times 10^{-31}$	$1.6 \times 10^{-19}$	9.50	$8.85 \times 10^{-12}$	$6.63 \times 10^{-34}$

ここで、水素原子モデルを用いて GaN のドナー準位を計算し、これらのピークが 2 電子遷移に基づくものであることを確認する. 水素原子モデルでは、エネルギー準位  $E_n$  は以下の式で表される、

$$E_n = -\frac{me^4}{8(\epsilon_r\epsilon_0)^2h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (2.1)$$

$m$  は換算質量であるが、電子の有効質量に比べてイオン化ドナー (Si, O など) の質量の方が圧倒的に大きいので電子の有効質量  $m_e^*$  [58] に近似できる. また、 $e$  は電子の素電荷、 $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_0$  はそれぞれ GaN の静的比誘電率 [113], 真空の誘電率、 $h$  はプランク定数、 $n$  はエネルギー準位の次数である. 計算に用いた GaN の物性定数および物理定数を表 2.2 に示す. 式 2.1 から基底準位 ( $n=1$ ) と励起準位 ( $n=2$ ) のエネルギー差を計算すると 22.7 meV となった. 2 電子遷移ではこの準位差の分だけ通常の励起子発光よりも低エネルギー側で発光するため、実験によって得られたエネルギー差 25 meV とほぼ一致し、2 電子遷移のピークであることが理論的に裏付けられた.

これらの励起子に関する発光ピークは GaN ホモエピタキシャル膜が高品質であることの表れである. 一方で、(11 $\bar{2}$ 2) GaN において O 由来と考えられるブロードな発光と励起子の発光が共存しているのは理解しがたい. おそらく PL 測定時の励起スポット内に高品質な領域と高濃度の O が含まれている領域が混在していると予想される. 正確に解明するには極低温下での顕微 PL マッピング測定が必要である.

( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ )GaN の PL スペクトルには、(11 $\bar{2}$ 2) で見られた励起子のピークに加えて、自由 A 励起子の  $n=2$  の準位のピークが観測された. また、 $D^0X_A$  に対する  $FX_A$  の PL 強度が (11 $\bar{2}$ 2) GaN に比べて強い. これは不純物が少ないことを反映していると考えられる.

このように、(11 $\bar{2}$ 2) GaN で高濃度の O に由来すると考えられるピークが観測された以外は、両面とも非常に鋭い励起子のピークが観測され、光学的に高品質であることが分かった.

### 分光エリプソメトリ

作製した (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) GaN ホモエピタキシャル膜の屈折率分散を評価するため、室温において分光エリプソメトリ測定を行った. 測定には HORIBA 製 UVISEL を用い、1.5–4.0 eV の範囲で測定を行った. 分光エリプソメトリ測定によって得られたアンドープ GaN ホモエピタキシャル膜の屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  の波長分散を図 2.14 に示す. 図 2.14(a), (b) は、それぞれ (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) GaN ホモエピタキシャル膜に対する測定結果を表す. 両図に示

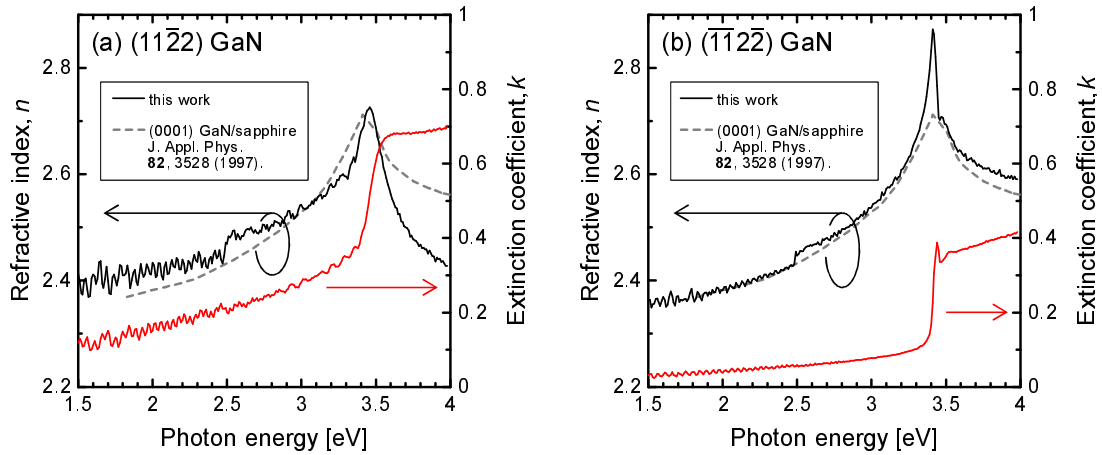


図 2.14 (a)  $(11\bar{2}2)$  および (b)  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  アンドープ GaN ホモエピタキシャル膜の屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  の波長分散. 参照値として,  $(0001)$  GaN/sapphire の屈折率 [114] を破線で示す.

した破線は, 文献 [114] において示されている  $(0001)$  GaN/sapphire の屈折率の波長分散である.  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  を比較すると,  $(11\bar{2}2)$  の方がやや文献値とのずれが大きい, 概ね一致している. 一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜の屈折率は特にバンドギャップ以下の領域 (透明領域) で文献値とよく一致している. したがって, 我々の測定結果は妥当な値であると言える.

図 2.14(a) に示すように,  $(11\bar{2}2)$  GaN ホモエピタキシャル膜の消衰係数は, 透明領域で比較的大きな値を示している. 消衰係数  $k$  は吸収係数  $\alpha$  に比例するため ( $\alpha = 4\pi k/\lambda$ ), 何らかの準位による吸収が観測されていると言える.  $(11\bar{2}2)$  GaN ホモエピタキシャル膜に関しては, 高密度の O が混入しているため, それによって生じたキャリアによる自由キャリア吸収が起こっていると考えられる. 波長 520 nm における消衰係数を吸収係数に換算すると  $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  となる. 直接遷移型半導体の典型的な吸収係数が  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  オーダであることを考えると, 比較的大きな吸収が透明領域で起こっていることが分かる.

一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜では透明領域における消衰係数は非常に小さい. また, 3.44 eV 付近に鋭いピークが見られる. これは励起子吸収ピークであると考えられ,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル膜が非常に高品質であることを裏付ける結果である.

### 2.5.6 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ GaN 中の O 濃度の成長条件依存性

SIMS 測定では,  $(11\bar{2}2)$  GaN において高濃度の O が取り込まれていることが分かった. また, PL 測定では O に起因するピークが現れた. しかしながら, O 濃度はなるべく小さい方が望ましい. なぜなら, O 原子は N サイトに入ることによってドナー型不純物として働き, キャリア密度の制御性に悪影響を及ぼすと考えられるからである. 特に  $p$  型 GaN 作製時には, 正孔を補償

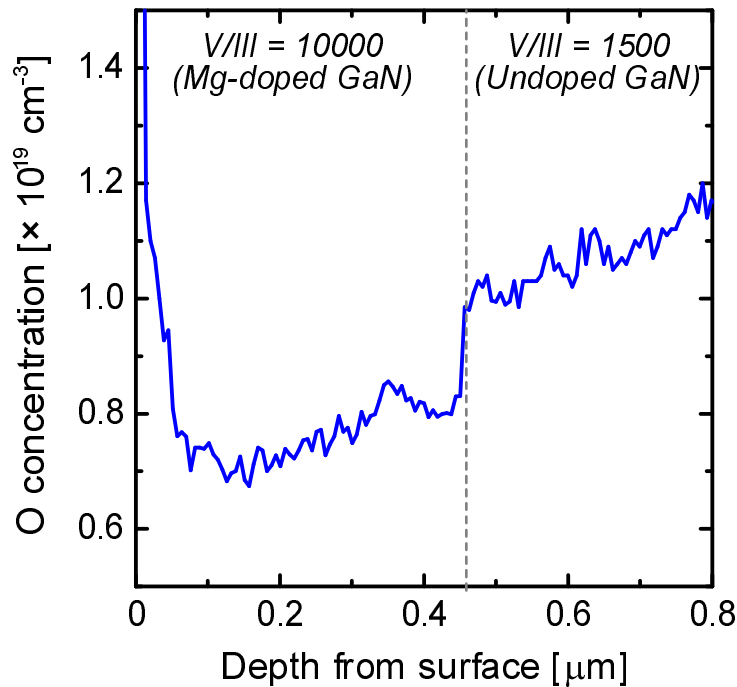


図 2.15 異なる V/III 比で成長した (11 $\bar{2}$ 2) GaN における O の SIMS プロファイル.

してしまう恐れがある. また, Okada らは, O 濃度が上がるにつれて (0001) InGaN LED のエレクトロルミネッセンス (Electroluminescence: EL) 強度が低下することを示している [116].

(11 $\bar{2}$ 2) GaN の O 濃度低減のためには, 高温での成長が良いことが Cruz らの研究により明らかになっている [105]. しかしながら, 図 2.8 に示したように, 成長温度が最適値から少しでもずれてしまうと平坦性が損なわれてしまうため, 望ましくない. また, これは主に  $p$  型 GaN における O 濃度の低減を目指しているが, LED や LD などの発光デバイスの作製プロセスを考えた時に  $p$  型 GaN は通常, QW の後に成長するため, 高い成長温度は QW の品質低下につながる可能性が大きい. したがって, 高い成長温度以外のアプローチが求められる.

そこで, O 濃度の低減に有効な成長パラメータの 1 つとして V/III 比を考えた. 実際に, 文献 [105] によると, TMG 流量を減らすか  $\text{NH}_3$  流量を増やす, すなわち V/III 比を大きくすることで O が低減する傾向にある. 図 2.15 は異なる V/III 比で成長した (11 $\bar{2}$ 2) GaN エピタキシャル層における O 濃度のプロファイルであるが, 成長時の V/III 比が高い層では O が低減されていることがわかる.

また, この図において特筆すべきことは, 成長が進むにつれて O 濃度が徐々に減少していることである. このことは, O の供給源は  $\text{NH}_3$  ガス中の水分であり,  $\text{NH}_3$  を流し続けている間に徐々に減少していることを示唆している [117].

## 2.6 Mg ドープ GaN

高性能な半導体デバイスを作製するにあたっては、 $p$  型および  $n$  型ドーピング技術の確立が必須である。ワイドギャップ半導体においては、特に  $p$  型の制御が難しいとされている。 $p$  型 GaN のドーパントとしては Mg が広く用いられているが、GaN 中における Mg アクセプタの活性化エネルギーの報告値は 150 meV 前後であり [118–120]、室温の熱エネルギー 25 meV と比較して大きいため、本質的に  $p$  型化が難しい。その上、水素と結合することにより不活性化したり、ドナー性の欠陥により補償されるといった問題がある。したがって、高品質な結晶の作製および水素結合を切るためのアニール条件の確立が必要となる。また、母体となる材料にかかわらず、Mg のドーピングには偏析 [121, 122, 125] やメモリ効果 [124] といった問題が付随するため、Mg 濃度およびドーピングプロファイルを精密に制御するのは難しい。

また、ドナー型の欠陥が存在すると Mg アクセプタが補償されてホール密度が減少してしまう。特に、 $(11\bar{2}2)$  GaN にはドナー型の不純物である O が混入しやすいため、補償が懸念される。Mg ドープ GaN に O を共添加すると、ホール密度が増加するとの報告もあるが、O 濃度が高すぎると結局は  $n$  型に転じてしまう。したがって、O の影響に関してはさらなる議論が必要である。

そこで、本節では  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  Mg ドープ GaN のドーピングプロファイルを評価し、面方位の違いに起因する特性の違いについて議論する。

### 2.6.1 成長シーケンス

Mg ドーピング特性を調べるため、 $(11\bar{2}2)$  または  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 基板の上にアンドープ GaN を 2  $\mu\text{m}$ 、Mg ドープ GaN を 500 nm の順に成長した。成長シーケンスを図 2.16 に示す。Mg にはメモリ効果があるため [124]、Mg ドープ GaN の成長前にはあらかじめダミー成長を行い、原料供給配管および成長炉壁に Mg を付着させた。デバイス構造作製時には、InGaN QW 活性層のあとに Mg ドープ GaN 層を成長するため、成長温度が高すぎると活性層へのダメージが懸念される。そこで、Mg ドープ GaN の成長温度はアンドープ GaN よりもやや低い 925°C に設定した。また、 $\text{NH}_3$  流量は 315 mmol/min、TMG 流量は 29.1  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 $\text{Cp}_2\text{Mg}$  流量は 0.035  $\mu\text{mol}/\text{min}$  とした。このとき、V/III 比は 10000、II/III 比は  $1.2 \times 10^{-3}$  である。成長後には、Mg-H 結合を切り、Mg アクセプタを活性化させるために、大気中で 600°C、10 分の条件で活性化アニールを施した。

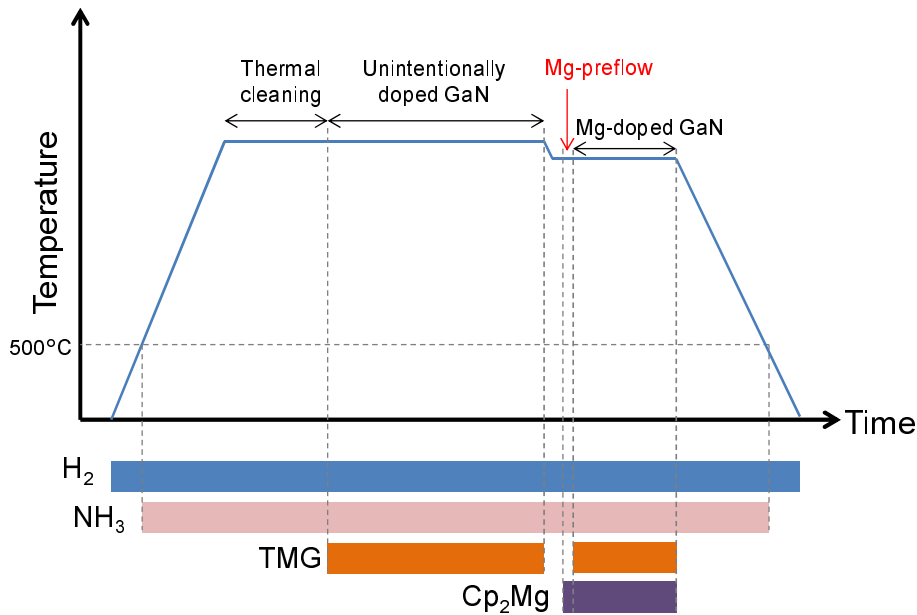


図 2.16 Mg ドープ GaN の成長シーケンス

### 2.6.2 Cp<sub>2</sub>Mg 先流しによる Mg ドーピングプロファイルの制御

(11 $\bar{2}2$ ) GaN において, Cp<sub>2</sub>Mg を流し始めたタイミングと比較して, 実際に Mg が取り込まれるタイミングには遅れが生じる. これに対して, Cp<sub>2</sub>Mg を先流しすることでドーピング遅れが改善されることが極性面 (0001)GaN [124], AlGaInP [127] で報告されている.

実際に, 我々の実験により (11 $\bar{2}2$ ) GaN に関しても Mg を先流ししない場合には Mg ドーピングの遅れが生じた. そこで, Cp<sub>2</sub>Mg を TMG よりも先に流し始めることでドーピングプロファイルの改善を図った. その効果を示す例として, (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した LD 構造における Mg 濃度の SIMS プロファイルを図 2.17 に示す. *p* 型 InGa<sub>N</sub>:Mg ガイド層から *p* 型 Ga<sub>N</sub>:Mg の成長に移行する際には, 温度を上げるとともにキャリアガスを H<sub>2</sub> に切り替える必要があるため, 成長中断を行う. 成長を再開し, *p* 型 Ga<sub>N</sub>:Mg を成長する直前に Cp<sub>2</sub>Mg を先流ししない場合と, 1 分間先流ししたときの Mg プロファイルを比較した. 先流し時の Cp<sub>2</sub>Mg 流量は, Mg ドープ GaN 成長時と同じ流量に設定した.

*p* 型 InGa<sub>N</sub> ガイド層における Mg 濃度はいずれも 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 台であるが, Cp<sub>2</sub>Mg を先流ししない場合には *p* 型 Ga<sub>N</sub>:Mg 層の Mg 濃度が成長開始時には 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 台まで低下し, その後約 100 nm 成長が進む間に徐々に Mg 濃度が回復した. 一方, Cp<sub>2</sub>Mg を先流しした場合には, *p* 型 Ga<sub>N</sub>:Mg 層の成長開始時における Mg 濃度が 7×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> までしか低下しなかった.

また, *p* 型 InGa<sub>N</sub> ガイド層までの成長条件は両者で同じであるにもかかわらず, 先流しを行った試料では *p* 型 InGa<sub>N</sub> ガイド層における Mg 濃度の分布がほぼ均一であるのに対し, 先

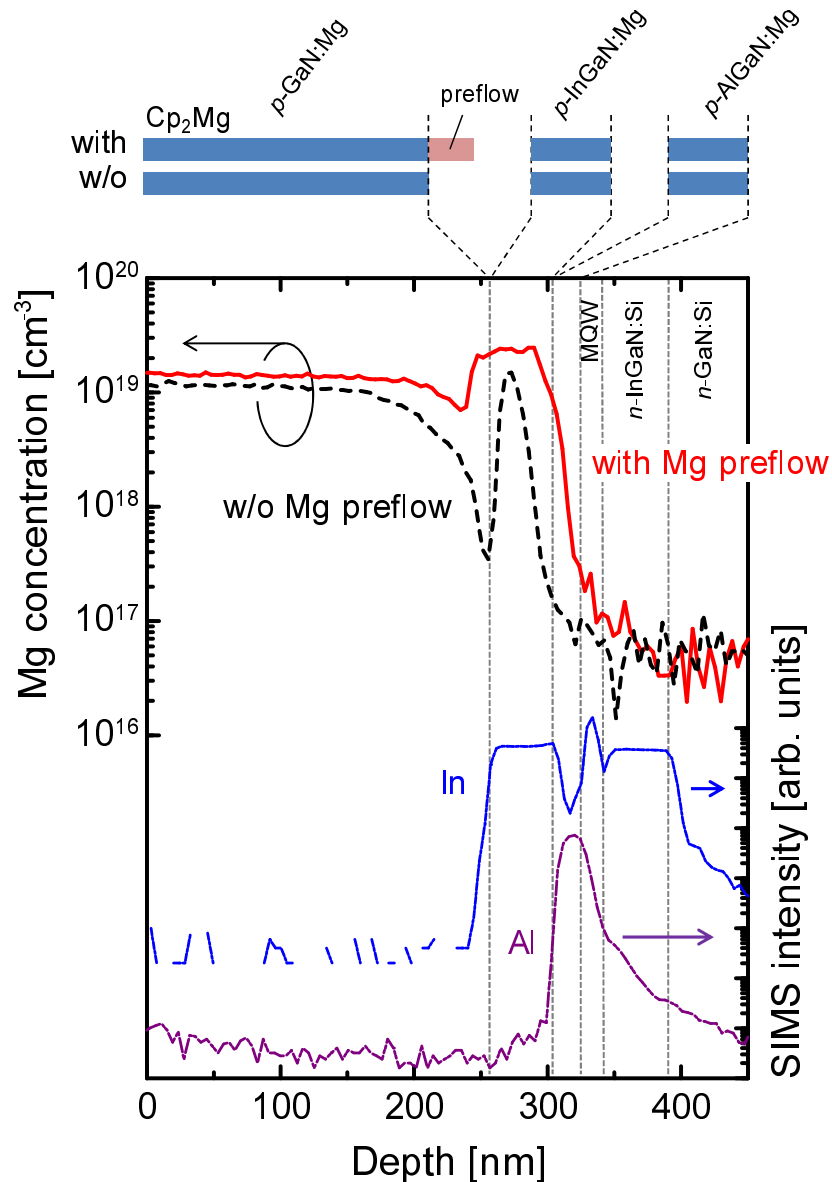
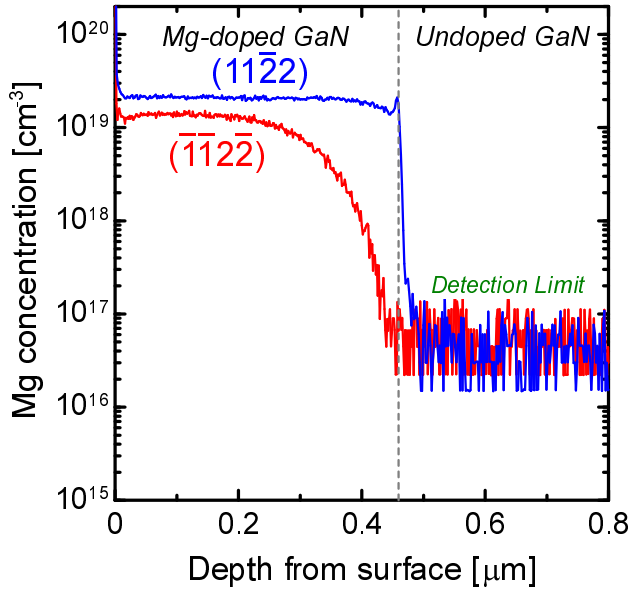


図 2.17 (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した LD 構造において  $p$  型 GaN:Mg 層の成長前に  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  を先流ししない場合と、1 分間先流しした場合の Mg 濃度プロファイルの比較. 先流しを行った試料における In および Al の SIMS シグナル強度も同時に示した.

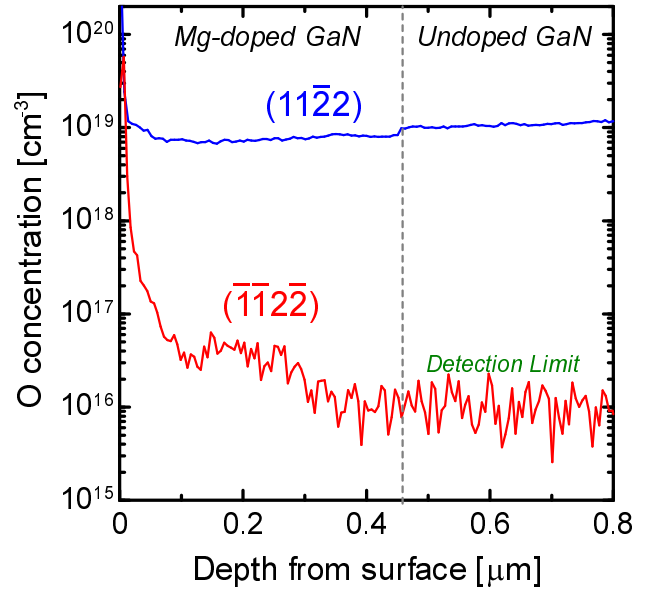
流しを行わなかった試料では層内の不均一が大きい. さらに, 先流しを行った試料の Mg と In の分布を比較すると,  $p$  型 GaN 層/InGaIn ガイド層界面に Mg が蓄積しているように見える. これらのことから,  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  先流しを行っている間に InGaIn 表面に Mg が蓄積し, それが InGaIn 層の内部へと拡散したと考えられる.



(a) Mg



(b) O

図 2.18 (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) Mg ドープ GaN における (a) Mg, (b) O 濃度の SIMS プロファイル.

### 2.6.3 (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) Mg ドープ GaN の SIMS プロファイル

本節では, (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) GaN の Mg 取り込み効率およびプロファイルを比較する. また, Mg アクセプタを補償する恐れのある O の濃度についても調べた. 図 2.18(a) に, (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) Mg ドープ GaN 中の Mg 濃度の SIMS プロファイルを示す. (11 $\bar{2}$ 2) GaN では Mg 濃度が急峻に立ち上がっているのに対し, ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) GaN では緩やかに立ち上がっている. また, (11 $\bar{2}$ 2) GaN の Mg 濃度 ( $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) の方が ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) GaN ( $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) に比べてわずかに高い. これらのことから, (11 $\bar{2}$ 2) の方が Mg 取り込み効率が高く, プロファイルの制御性が良いことが分かる. (11 $\bar{2}$ 2) と ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) の Mg 濃度の立ち上がりに関しては, 以前の研究と同様の傾向であるが, 取り込み効率に関しては逆の傾向である [105]. これはおそらく成長条件 (特に温度) の違いによるものであると考えられる.

次に, (11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) Mg ドープ GaN 中の O 濃度の SIMS プロファイルを図 2.18(b) に示す. (11 $\bar{2}$ 2) GaN では, アンドープ GaN と同様に O 濃度が高い. しかしながら, Mg 濃度が  $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のに対し, O 濃度は  $0.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であるため,  $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の Mg はアクセプタとして働くことができると考えられる.

一方, ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) GaN 中の O 濃度は多いところでも  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  であり, O による補償の影響は無視できると考えられる. Mg ドープ GaN 中で O 濃度がアンドープ GaN に比べてわずかに上昇しているのは, 大気中での活性化アニールによる影響であると思われる.

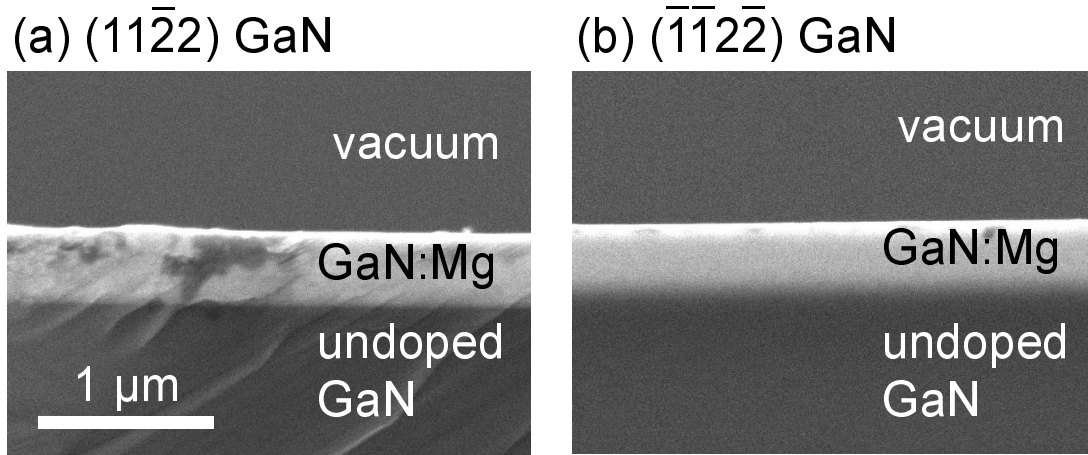


図 2.19 (a)  $(11\bar{2}2)$  および (b)  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  Mg ドープ GaN の断面 SEM 像.

次に、これらの試料の断面 SEM 像を図 2.19(a), (b) に示す.  $(11\bar{2}2)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  とともに Mg ドープ GaN 層のコントラストが明るく見えるため,  $p$  型になっていると考えられる. O 濃度が高い  $(11\bar{2}2)$  においても明るいコントラストが見られることは特筆すべき点である. また, Mg 濃度のプロファイルを反映して,  $(11\bar{2}2)$  では Mg ドープ/アンドープ GaN 界面が急峻に見えるが,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  では界面がぼやけて見える.  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  に関しては, Mg 先流し時間を最適化することでドーピングプロファイルの急峻性を改善する必要がある.

#### 2.6.4 $(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の Mg ドーピング特性の違いに関する考察

Mg ドーピング遅れは, 配管や成長炉壁に付着した Mg のメモリ効果によるものであると考えられている. しかしながら,  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  Mg ドープ GaN は全く同じ条件で成長しているため, Mg ドーピング特性の違いはメモリ効果では説明できない. むしろ, 結晶表面における付着原子の振る舞いを考えるべきである. 上述したように, 本研究ではメモリ効果の影響を避けるために, ダミー成長および Mg 先流しを行っている. Mg 先流しを行わない場合には, 図 2.17 に示したように,  $(11\bar{2}2)$  においても Mg ドーピング遅れが生じる. この結果は, Mg が試料表面に十分蓄積しないと急峻に取り込まれないことを示唆している.

$(11\bar{2}2)$  GaN 表面は N 極性ライクであるため, N サイトが Ga サイトに比べて安定である. したがって, 最表面の N 層が Ga サイトに取り込まれた Mg を覆い, 蒸発するのを防いでいるため, Mg が蓄積しやすいと考えられる. 一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 表面は Ga 極性ライクであるため, N によって覆われる効果が小さく, Mg が蒸発しやすいと考えられる. したがって, 表面に Mg が蓄積しにくいために, ドーピング遅れが生じたと推測される.

このような傾向は第一原理計算によっても支持されている. Akiyama らは, N 極性ライクな  $(1\bar{1}01)$  GaN 表面は Ga 極性  $(0001)$  に比べて, Mg が取り込まれた状態が広い成長条件に

わたって安定であることを示している [128]. 一方で, Sun らは  $(0001)$  と  $(000\bar{1})$  を比較し,  $(0001)$  GaN の方が Mg を取り込みやすいと主張している [129]. Akiyama らは MOVPE のように成長雰囲気中に H 原子が存在する状況を想定しているのに対し, Sun らは分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy: MBE) のように H が存在しないような状況を想定している. したがって, 最表面が H 原子によって終端されているか否かで表面再構成が異なるため, 取り込み効率の面方位依存性に違いが生じたと考えられる.

## 2.7 本章のまとめ

まず, 半極性  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 基板上に成長したアンドープ GaN に関して表面モフォロジ, 不純物の取り込み, 光学特性の観点で評価を行った. その結果, 表面モフォロジに関しては  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN の方が原子レベルで平坦な表面が得られる成長ウィンドウが広いという点で優れているということが分かった. 一方, 成長条件によっては  $(11\bar{2}2)$  GaN でも原子レベルで平坦な表面を得ることも可能であるが, その範囲が  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN に比べて極端に狭いことが分かった. この違いは, 付着原子の拡散距離の違いによるものであると考えた.

また, 意図しない不純物の取り込みに関しても,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN の方が極めて少なく, 優れていることが分かった. 一方,  $(11\bar{2}2)$  GaN は特に O の濃度が高く, 電気的および光学的な特性に悪影響を及ぼす可能性があった.  $(11\bar{2}2)$  GaN 表面では N サイトが安定であるため, そこに取り込まれた O は安定であり, 取り込まれやすいと考えられる. そこで,  $(11\bar{2}2)$  GaN において O 濃度を低減する手法について考察を行った. 高い成長温度はデバイス作製上望ましくないため, 高い V/III 比で成長することが望ましいことが示された. また, O の起源は  $\text{NH}_3$  ガス中の水分であることが示唆された.

$(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN の光学特性を調べるため, 低温 PL 測定を行った. いずれの PL スペクトルにおいても非常に鋭い励起子の PL ピークが観測され, 光学的に高い品質を有していることが分かった. しかしながら,  $(11\bar{2}2)$  GaN の PL スペクトルにおいては励起子のピークのほかに, O 由来と思われるブロードなピークが観測された. O が均一に混入していると考ええると, このピークと励起子のピークが共存しているのは理解し難い. むしろ, 高品質な領域と O 濃度が高い領域が空間的に混在していると考えられる.

Mg ドープ GaN の特性についても  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  で比較を行った. まず,  $(11\bar{2}2)$  Mg ドープ GaN の成長開始時に  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  と TMG を同時に流し始めると, Mg の取り込みに遅延が生じることが分かった. そこで  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  を 1 分間, TMG よりも先に流すことで  $(11\bar{2}2)$  GaN において Mg の急峻な立ち上がりを得られることが分かった. しかしながら,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN では上記の条件でも遅延が生じており,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN においても先流し条件の最適化が今後必要である. この違いは表面の N の安定性で説明することができる. 表面の N サイトがより安定な  $(11\bar{2}2)$  では, Ga サイトに取り込まれた Mg を最表面の N 層が覆うことにより脱離が抑制さ

れ, 表面に蓄積しやすくなることで膜中に取り込まれやすくなると推測される.



## 第 3 章

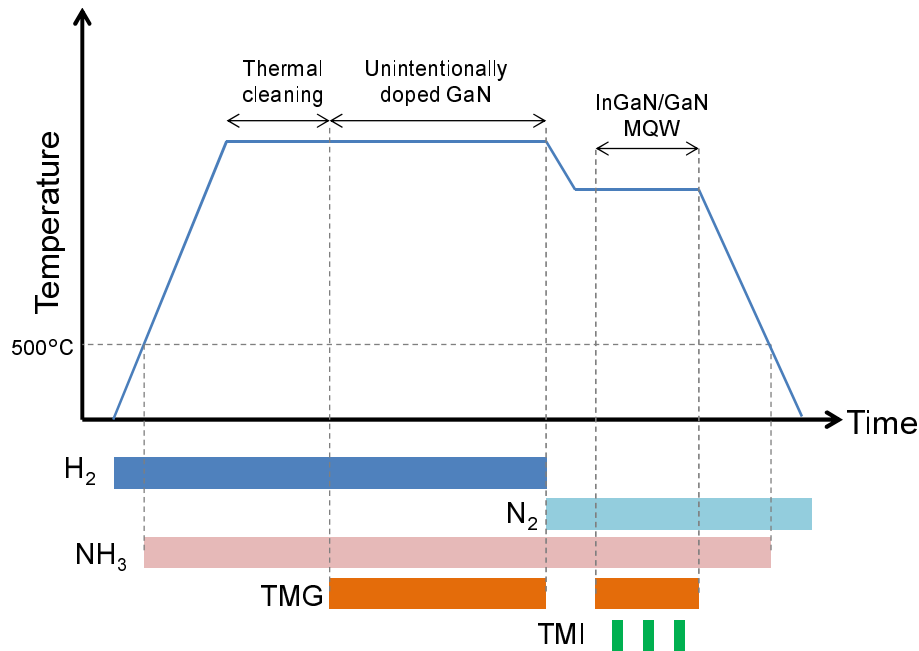
# 半極性 InGaN ヘテロエピタキシの 面方位依存性— $(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の 比較—

### 3.1 はじめに

窒化物半導体緑色 LD の実現を目指すにあたっては, In リッチな InGaN QW 活性層の高品質化が必要となる. 特に 1. In の取り込み効率, 2. 界面平坦性, 3. In 組成の均一性 (面内および成長方向), 4. 臨界膜厚, が鍵となる. そこで, 本章では高品質な InGaN QW を得ることを目的に, 上記の 4 点に着目して, InGaN 単層膜または InGaN/GaN MQW を  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN ホモエピタキシャル層上に成長した. 成長シーケンスを図 3.1 に示す. 第 2 章で用いた原料のほかに, In 原料には, トリメチルインジウム (Trimethylindium: TMI) を用いた. また, In の脱離を抑制するため, キャリアガスには窒素を用い, GaN の成長時よりも温度を下げて成長を行った.

### 3.2 X 線回折測定による InGaN の構造評価

In 取り込み効率の面方位依存性を議論する前に, 構造評価の方法について説明する. 構造評価の手法としては, 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) や SEM による観察が最も直接的である. しかしながら, 特に TEM は破壊測定である上に, 試料の薄片化に手間と時間が掛かる. その点, X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) 測定では原子レベルの構造を非破壊で評価することができる. 本節では XRD 測定を利用した InGaN の In 組成および膜厚の見積もり方について説明する.

図 3.1  $\{11\bar{2}2\}$ InGaN MQW の成長シーケンス.

### 3.2.1 $\{11\bar{2}2\}$ InGaN の面間隔

InGaN は GaN よりも格子定数が大きいいため、GaN 上にエピタキシャル成長する場合には、面方位にかかわらず面内圧縮歪を受ける。その結果、成長方向には引っ張り歪を受けることとなり、面間隔は無歪の状態よりも大きくなる。したがって、XRD により InGaN の構造評価を行う際には、歪を考慮しなければならない。 $\{0001\}$  上にエピタキシャル成長する場合は、面内の歪が等方的であるため、歪の計算が比較的容易である。しかしながら、非極性面の場合には面内の歪が異方的であるため、計算が複雑になる。いくつかの研究グループにより、非極性面の歪に関する研究が行われているが [130, 131]、それぞれ束縛条件が異なる。本論文では、文献 [131] のモデルを採用する。このモデルを用いて、 $\{11\bar{2}2\}$  GaN 上にコヒーレント成長した InGaN の面間隔を計算すると図 3.2 のようになる。格子定数および弾性スティフネス定数は表 3.1 の値を用いた [58]。この図を用いて面間隔から In 組成を求めることができる。今後、特に断りがない場合はコヒーレント成長を仮定して構造評価を行う。格子緩和しているか否かの評価については、第 4 章で詳しく説明する。

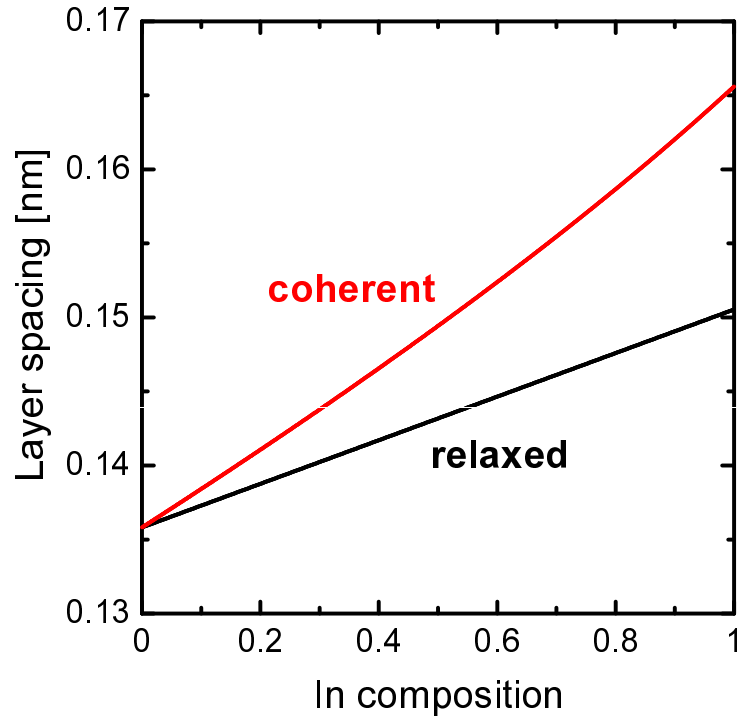


図 3.2  $\{11\bar{2}2\}$ GaN 上に成長した InGaN の面間隔. コヒーレント成長した場合 (coherent) と完全に格子緩和した場合 (relaxed) の両方を示している.

表 3.1 計算に用いた格子定数と弾性スティフネス定数 [58].

Parameters	GaN	InN	AlN
$a$ at 300 K [nm]	0.3189	0.3545	0.3112
$c$ at 300 K [nm]	0.5185	0.5703	0.4982
$C_{11}$ [GPa]	390	223	396
$C_{12}$ [GPa]	145	115	137
$C_{13}$ [GPa]	106	92	108
$C_{33}$ [GPa]	398	224	373
$C_{44}$ [GPa]	105	48	116



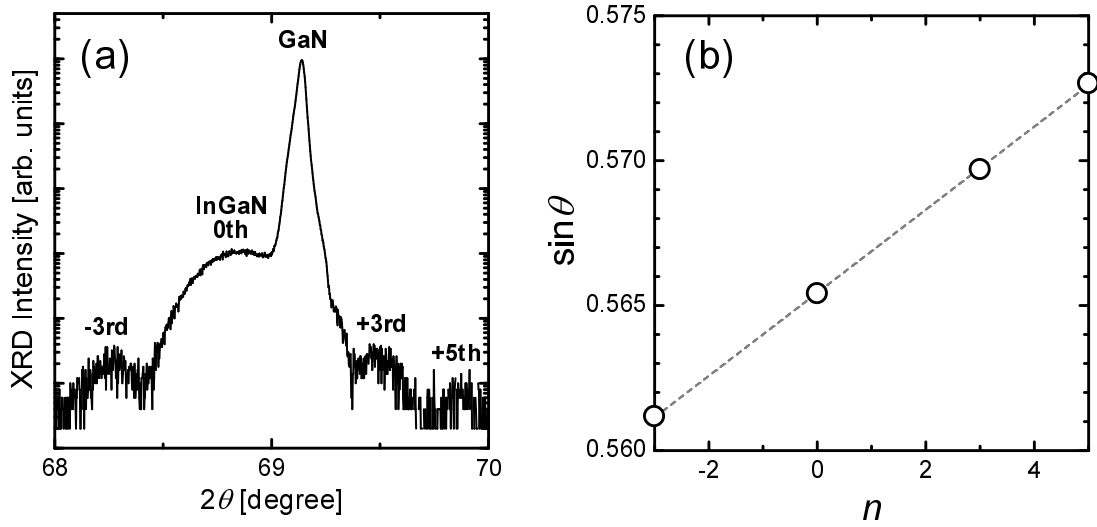


図 3.3 (a) (11 $\bar{2}2$ ) InGaN 単層膜の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル. (b) (11 $\bar{2}2$ ) InGaN 単層膜の XRD フリンジ解析.

### 3.2.2 XRD による InGaN 単層膜の構造評価

図 3.3(a) に, InGaN 単層膜の XRD  $2\theta/\omega$  スキャン<sup>\*1</sup> プロファイルの一例を示す. InGaN のピーク位置は InGaN そのものの面間隔を表すため, ブラッグの法則

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (3.1)$$

を用いて面間隔  $d$  を求め, 図 3.2 から In 組成に変換することができる. ここで,  $\theta$  はブラッグ角,  $\lambda$  は X 線の波長である. 本研究では, CuK $\alpha_1$  線 (波長: 0.15405 nm) を用いた.

また, InGaN のメインピークの両脇には X 線の干渉に起因するフリンジが見られる. 1 次のピークはメインピークに重なって見えないため, 両脇のピークの次数は, メインピークに近い方から  $\pm 3, \pm 5, \pm 7, \dots$  となる. そして, 横軸を次数, 縦軸を  $\sin \theta$  としてプロットすると図 3.3(b) のようになる. この傾きが  $\lambda/4t$  となるため, 膜厚  $t$  を求めることができる. この試料の場合, In 組成は 1.6%, 膜厚は 26.9 nm と求められる.

### 3.2.3 XRD による InGaN/GaN MQW の構造評価

MQW の場合には, 単層膜よりも評価がやや複雑になる. 図 3.4(a) に, (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/GaN 3 周期 MQW の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルの例を示す. InGaN QW の成長時間はすべて 21 s で同じであるが, GaN バリア層の成長時間のみ 120 s, 180 s, 240 s と変化させた.

<sup>\*1</sup> 逆格子空間において動径方向にスキャンすることに対応するため, ラジアル (radial) スキャンともいう.

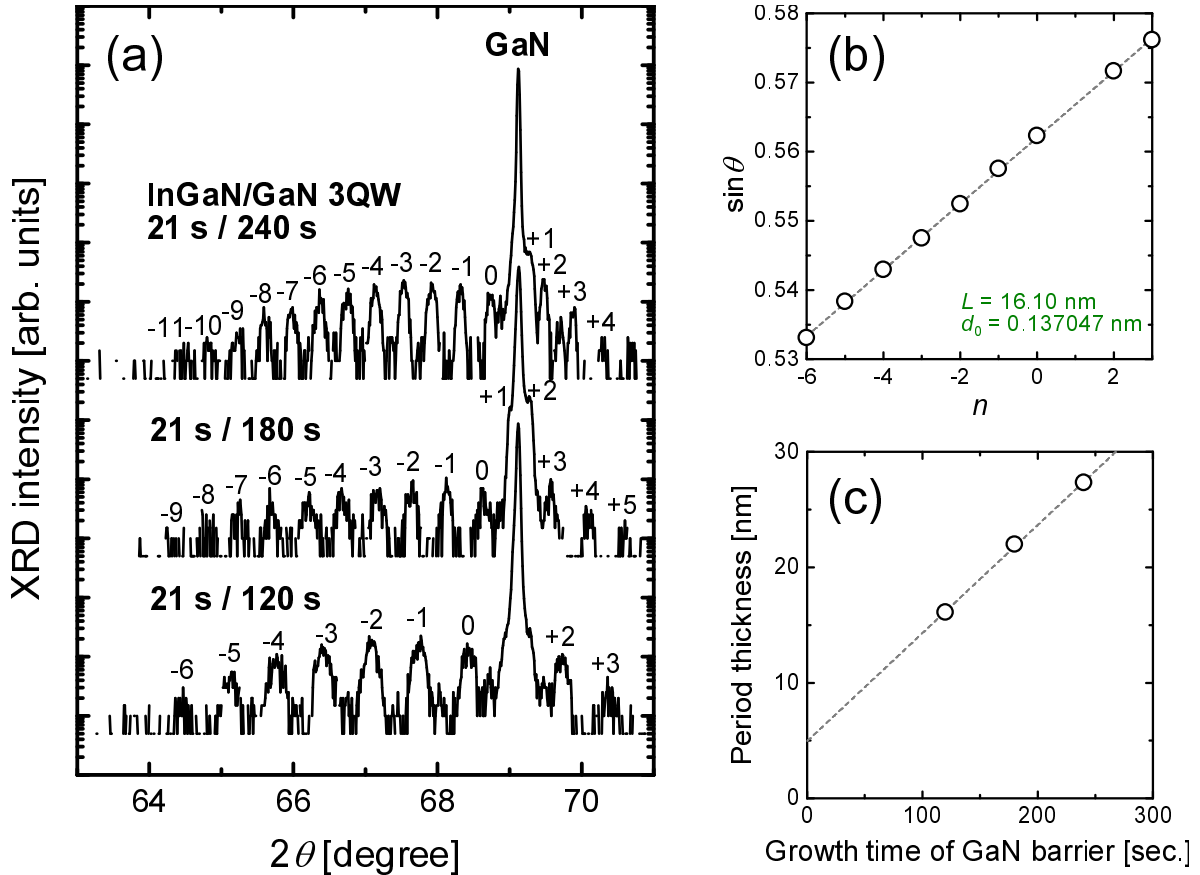


図 3.4 (a) GaN バリア層の成長時間を変化させた (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/GaN 3 周期 MQW の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル. (b) GaN バリア層の成長時間 120 s の MQW のサテライトピーク解析. (c) MQW の長周期の GaN バリア層成長時間依存性.

GaN 基板の回折ピークのほかに, MQW 由来のサテライトピークが周期的に並んでいるのが分かる. これらの次数は, 0 次を中心として,  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  である<sup>\*2</sup>. 図 3.4(b) に示すように, 横軸を次数, 縦軸を  $\sin \theta$  として各ピークに対応する点をプロットすると, 傾きが  $\lambda/2L$  となるため, 長周期  $L$  を求めることができる. また, 0 次のピーク位置が MQW の平均の面間隔

$$d_0 = \frac{L_b d_b + L_w d_w}{L_b + L_w}, \quad (3.2)$$

に対応している.  $L$  は膜厚,  $d$  は面間隔を示し, 添え字 w と b によって井戸と障壁を区別した. しかし, これらの情報だけでは InGaN QW 自体の膜厚と In 組成を求めることはできない. まずは, InGaN QW の膜厚を求めるため, GaN バリア層の成長時間のみが異なる試料をいくつか作製し, その長周期を測定する. そして, 図 3.4(c) のように, 横軸を障壁層の成長時間, 縦軸を長周期としたグラフを作製する. このグラフの  $y$  切片が InGaN QW の膜厚であり, 傾きが

<sup>\*2</sup> どのピークが 0 次であるかは一目で分からないため, あるピークを 0 次と仮定して計算を行い, もっともらしい In 組成が求められるものを選択するしかない. 0 次ピークの強度が最大とは限らないことに注意されたい.

GaN 障壁層の成長レートに対応する。したがって、式 (3.2) において  $d_0$ ,  $L_b$ ,  $L_w$ ,  $d_b$  が既知となるため、 $d_w$  が求められ、図 3.2 から InGaN QW 自体の In 組成が分かる。障壁層の成長時間が 120 s の試料の場合、 $L_w=5.0$  nm,  $L_b=11.1$  nm, In 組成 15.3% と求められる。

### 3.3 In の取り込み効率の面方位依存性

一般的に、高い温度で成長した方が結晶の品質が向上すると言われている。そのため、より In を取り込みやすい条件や面方位で成長する方が、同じ In 組成を得るために、より高温で成長できるため、有利である。InGaN の成長時における In の取り込み効率の面方位依存性の研究は、近年、実験的 [132–134] にも理論的 [135, 136] にも発表件数が増えてきており、非常に興味深い研究の 1 つである。彼らの研究によれば、概して N 極性または N 極性ライクな半極性面 [(11 $\bar{2}2$ ), (1 $\bar{1}01$ )] において In が取り込まれやすい傾向にあると主張している。第 2 章で (11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN ホモエピタキシャル層の不純物取り込み効率が異なることを示したように、両者で In の取り込み効率が異なることが予想される。しかし、これらの面方位に関して比較した例はこれまでに無い。そこで、落射型蛍光顕微鏡 (Nikon E600FN) を用いて (11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の蛍光像の観察を行った。励起光には水銀ランプの 405 nm の輝線をフィルタにより選択して用い、励起光の照射および試料からの発光の集光には同一の対物レンズ (100 $\times$ ) を用いた。図 3.5(a), (b) にそれぞれ (11 $\bar{2}2$ ), ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) 面に同時に成長した InGaN/GaN 3 周期 MQW の蛍光像を示す。それぞれ緑色、青色で均一に発光していることが分かる。

次に、それぞれの試料の室温 PL スペクトルを図 3.5(c), (d) に示す。この場合には、励起光は He-Cd レーザ (波長: 325 nm) を用い、25 cm 分光器とマルチチャネルディテクタからなる受光系を用いた。(11 $\bar{2}2$ ) MQW は約 520 nm, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) MQW は約 460 nm にピークを持つ。(11 $\bar{2}2$ ) の方が長波長で発光しているため、より多くの In が取り込まれていることを示唆している。XRD 測定により In 組成を見積もったところ、(11 $\bar{2}2$ ) MQW が 24%, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) MQW が 15% であり、実際に (11 $\bar{2}2$ ) の方が In が取り込まれやすいことが明らかになった。

この傾向をより明瞭に示すため、同時に成長した (11 $\bar{2}2$ ), ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) のいくつかの試料に対して同様の評価を行い、傾向を統計的に調べた。図 3.6 にその結果を示す。横軸、縦軸はそれぞれ (11 $\bar{2}2$ ), ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN の In 組成を示している。図中の破線上では (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN の In 組成が一致する。全ての点がこの破線よりも下側にあるため、統計的に見ても (11 $\bar{2}2$ ) の方が In が取り込まれやすい傾向にあることが明らかとなった。また、図中の一点鎖線は単層膜, MQW を含めたプロットを一次関数でフィッティングした結果である。この傾きの逆数から、(11 $\bar{2}2$ ) では ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) の約 1.9 倍 In が取り込まれやすいことが統計的に分かった。

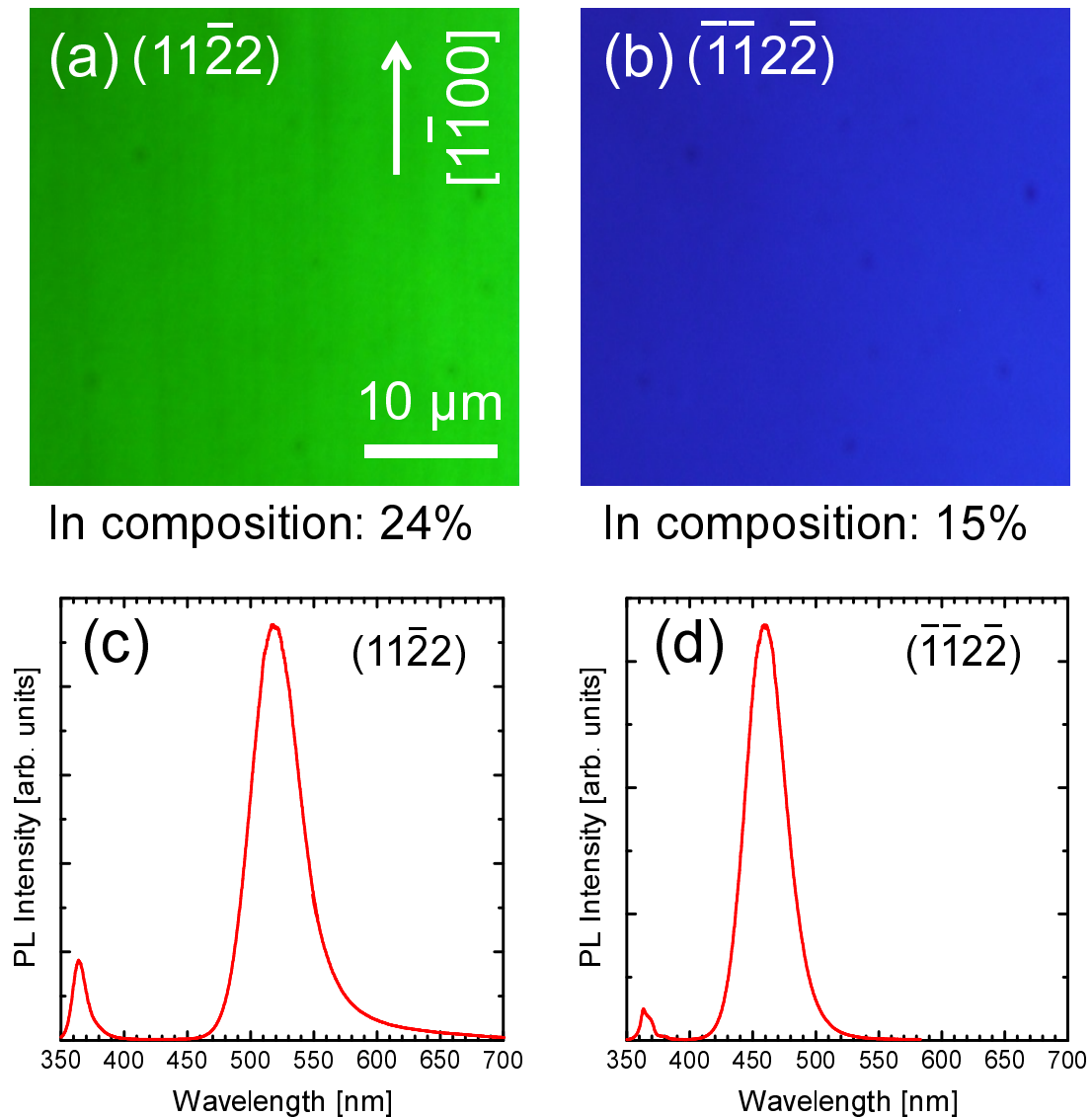


図 3.5 同時に成長した (a)  $(11\bar{2}2)$  および (b)  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN MQW の室温における蛍光顕微鏡像. (c)  $(11\bar{2}2)$ , (d)  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  MQW の室温 PL スペクトル.

### 3.3.1 In 取り込み効率の面方位依存性に関する考察

本研究では、同一条件で成長した  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN の In 組成を比較しているため、熱力学的な影響というよりも表面の構造の違いが取り込み効率に影響していると考えられる。ここでは理論計算によるアプローチの例を紹介する。

Yayama らは第一原理計算により、MOVPE を想定した水素雰囲気下での表面再構成を考慮し、In 取り込み効率の面方位依存性を議論している [136]。それによれば、 $\pm c$  面および N 極性ライクな半極性面  $[(11\bar{2}2), (1\bar{1}01)]$  では N-H 層の表面被覆率が 100% であり、さらに、これら

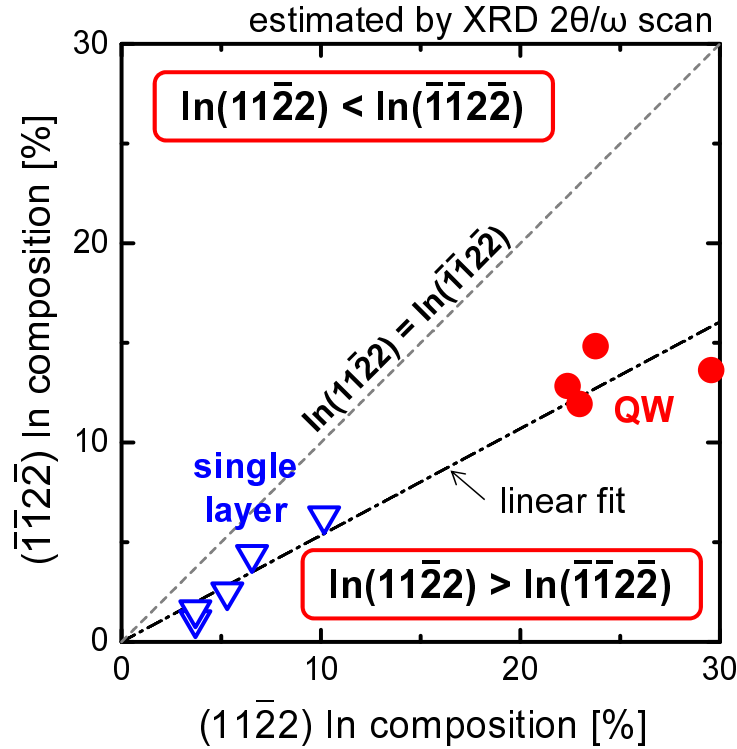


図 3.6  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  上に同時成長した InGaN 単層膜 ( $\nabla$ ), InGaN/GaN MQW ( $\bullet$ ) の In 組成の比較. 横軸, 縦軸はそれぞれ  $(11\bar{2}2)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN の In 組成を表す.

の面のうち  $+c$  面以外は N サイトが安定であるため, In の脱離および Ga による置換が抑制されることで, In 取り込み効率が高くなっていると述べている. また, Northrup は第一原理計算により  $(11\bar{2}2)$  と  $(1\bar{1}00)$  の In 取り込みについて議論しており,  $(11\bar{2}2)$  InGaN の表面では取り込まれた In 原子同士の斥力が  $(1\bar{1}00)$  に比べて弱いために,  $(11\bar{2}2)$  の方が In が取り込まれやすいと主張している [135].

これらの計算結果は, 我々の実験結果を支持するものである. より詳細なメカニズムを議論するためには, 結晶成長中の表面状態の評価が必要であり, 今後の課題であろう.

### 3.4 InGaN/GaN MQW の界面平坦性

LD を作製するにあたっては, 活性層の不均一揺らぎは可能な限り避けるべきである. なぜなら, 不均一揺らぎによりモード利得の最大値が低下してしまうからである. 不均一揺らぎとしては, (i) 井戸幅揺らぎ, (ii) In 組成揺らぎ, (iii) (MQW の場合) 井戸間の揺らぎ, の主に 3 つが挙げられる. 本章では, このうち (i) の井戸幅揺らぎに関連する InGaN/GaN MQW の界面平坦性について,  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  で比較を行う.

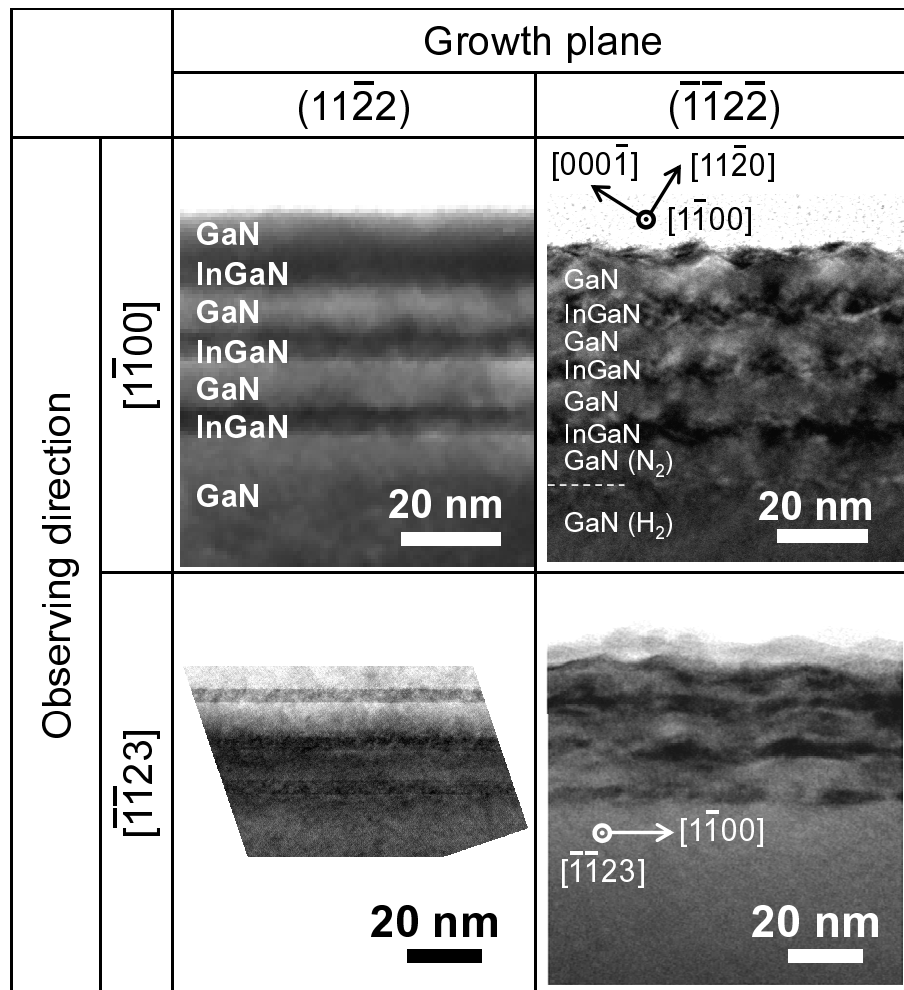


図 3.7  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN MQW の断面 TEM 明視野像. それぞれの試料に対して  $[1\bar{1}00]$  または  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向より観察を行った.

### 3.4.1 断面 TEM 観察

$(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN MQW の界面平坦性を評価するため, 断面 TEM 観察を行った. 試料は機械的研磨の後,  $\text{Ar}^+$  イオンポリッシングにより薄膜化した. 観察には日本電子 (JEOL) 製 JEM-2100F を用いた. 加速電圧は 200 kV とし,  $[1\bar{1}00]$  または  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向から観察を行った. 図 3.7 に  $(11\bar{2}2)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  MQW それぞれの,  $[1\bar{1}00]$  または  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向から観察した断面 TEM 明視野像を示す.  $(11\bar{2}2)$  MQW の界面は, いずれの方向から観察しても非常に平坦であった. 一方,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  MQW の界面にはファセットで構成される QD ライクな構造が見られた.  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  とのなす角を考慮すると, これらのファセットは  $(000\bar{1})$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $\{1\bar{1}01\}$  と考えられる. 類似の構造として,  $(11\bar{2}2)\text{GaN}/\text{AlGaIn QDs}$  [137],  $(11\bar{2}2)\text{InGaIn}/\text{GaIn QDs}$  [138] の作製に関する報告があるが, 我々のような  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  ではなく  $(11\bar{2}2)$  であり, また構成する

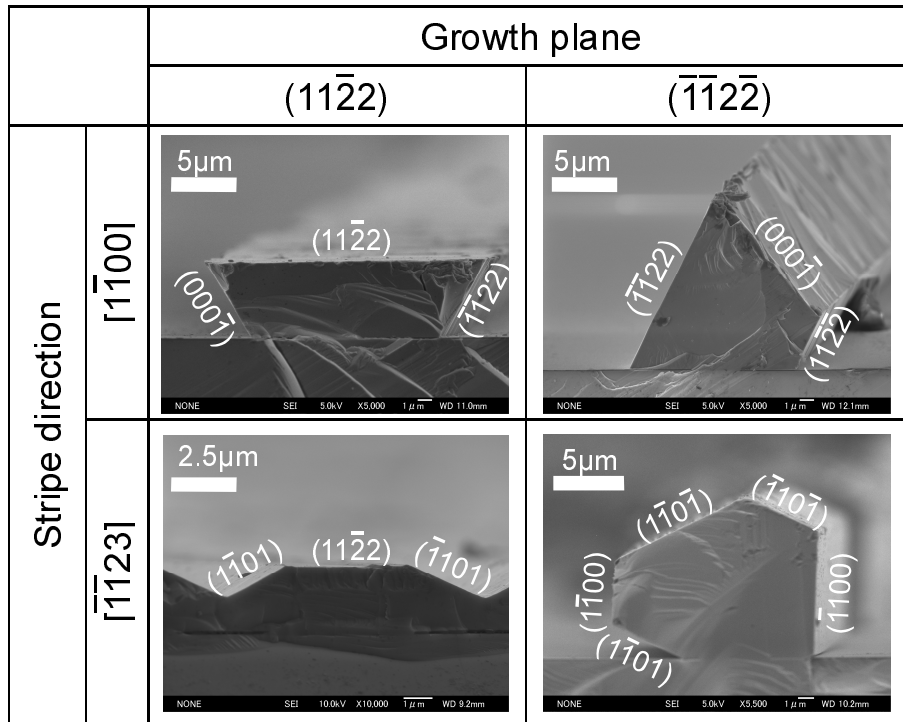


図 3.8  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  面上に  $\text{SiO}_2$  ストライプを用いて選択成長を行った試料の断面 SEM 像。

ファセット  $[(11\bar{2}0), (11\bar{2}6), \{1\bar{1}01\}]$  も異なる。これらの差異は成長条件の違いに由来すると考えられるが、今後より詳細な議論が望まれる。

### 3.4.2 界面平坦性の面方位依存性に関する考察

$(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  では InGaN/GaN ヘテロ界面の平坦性が大きく異なることが分かった。これは、GaN のホモエピタキシとは全く逆の傾向である。本節ではその理由について考察する。図 3.8 に、 $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 上に  $\text{SiO}_2$  ストライプを用いて選択成長を行った試料の断面 SEM 像を示す [139]。それぞれの試料に対して、ストライプ方向は  $[\bar{1}100]$  または  $[\bar{1}\bar{1}23]$  の 2 通りである。 $(11\bar{2}2)$  GaN 上への選択成長では、 $(11\bar{2}2)$  面自体が出現しているのに対し、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 上への選択成長では、成長面は  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  面以外のファセットで構成されている。したがって、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  では平坦な界面が得られにくいと考えられる。

また、図 3.7 を注視すると、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  では  $\text{N}_2$  雰囲気で成長した GaN が既に 3 次元的に成長している。したがって、 $\text{N}_2$  雰囲気または最適温度よりも  $200^\circ\text{C}$  程度低い温度での成長が界面平坦性に悪影響を及ぼしている可能性がある。

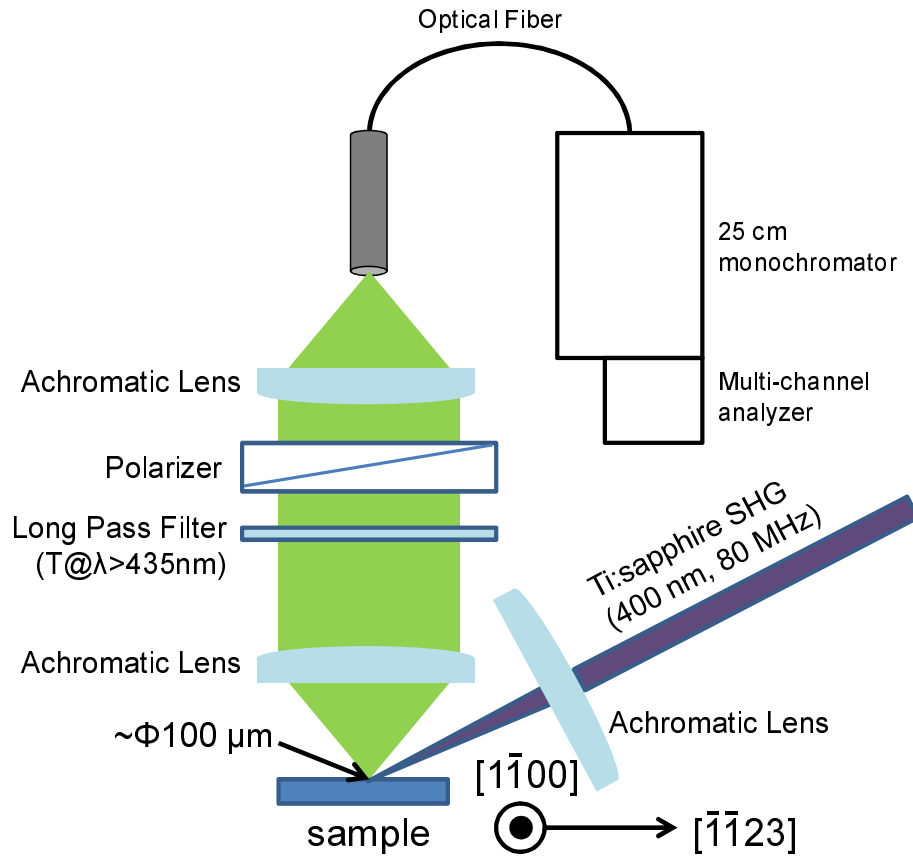


図 3.9 InGaN QW の室温 PL 測定系. 偏光測定時のみ偏光子を使用した.

### 3.5 $(11\bar{2}2)$ および $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ InGaN QW の弱励起下における光学特性

本節では弱励起下における基本的な光学特性を  $(11\bar{2}2)$  と  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  で比較する. 劈開面を利用した LD の実現に重要な偏光特性をはじめ, PL スペクトルの FWHM や IQE の面方位依存性を明らかにする. その結果を基に, LD にはどちらの面方位が適しているかを見極める.

PL 測定に用いた光学系を図 3.9 に示す. 励起光には Ti:sapphire レーザの 2 倍高調波 (波長: 400 nm, 繰り返し周波数: 80 MHz) を用い, QW のみを選択的に励起した. こうすることで障壁層から QW への流れ込みによる影響を排除した. また, 偏光特性の測定時のみ偏光子を用いた. 測定は全て室温で行った.



### 3.5.1 偏光特性

本節では, (11 $\bar{2}2$ ), ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の偏光特性の In 組成依存性について議論する. 既に述べたように, {11 $\bar{2}2$ }InGaN QW は In 組成の大きさに応じて価電子帯の順序が入れ替わり, 面内の偏光方向が変わるという特徴を持っている [87]. LD を設計する上では, 偏光度および価電子帯間のエネルギー差  $\Delta E$  が重要なパラメータとなる. 図 3.10 に, (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN/GaN QW の室温における面内偏光度と [1 $\bar{1}00$ ] 偏光に対する [ $\bar{1}\bar{1}23$ ] 偏光の PL ピークエネルギー差  $\Delta E$  の In 組成依存性を示す. ここでは, 面内偏光度を

$$\rho = \frac{I_{E||[1\bar{1}00]} - I_{E||[\bar{1}\bar{1}23]}}{I_{E||[1\bar{1}00]} + I_{E||[\bar{1}\bar{1}23]}}, \quad (3.3)$$

と定義する.  $\rho$  は面内偏光度であり,  $I_{E||[hkil]}$  は  $[hkil]$  方向の偏光成分の PL 積分強度である. (11 $\bar{2}2$ ) InGaN QW の場合, In 組成約 25% を境に, 従来通りの偏光スイッチング特性を示した. また, 偏光スイッチした試料の  $\Delta E$  の絶対値は室温の熱エネルギー (約 25 meV) と同等かそれ以上であるため, 高密度のキャリアを注入する際に, 高エネルギー側の価電子帯へのキャリア分布が抑制され, [1 $\bar{1}00$ ] 方向キャビティを用いた LD の実現に有利に働くと考えられる. .

一方, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の場合, 偏光方向は In 組成に依らず [1 $\bar{1}00$ ] 方向のままであった. この違いは, 断面 TEM によって明らかとなった構造の違いに起因すると考えられる. すなわち, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW は 3 次元的な構造となっているために, 偏光スイッチの駆動力である歪が緩和されているか, その分布が平坦な QW と異なっていることが指摘できる. 加えて, 形状効果によって偏光方向が一定に保たれているか, いずれかが原因であると考えられる.

### 3.5.2 PL FWHM の比較

LD を作製するにあたっては, より均一な InGaN QW の実現が求められるため, PL の FWHM は重要なパラメータの 1 つである. そこで, (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の室温における PL FWHM の比較を行った. 図 3.11 に示すように, 発光波長が低エネルギー, すなわち長波長になるにつれて, どちらの面方位も FWHM が大きくなっていく傾向が確認できた. これは In 組成が大きくなるにつれて, In 組成揺らぎが大きくなっていくためであると考えられる. また, (11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) を比較すると, (11 $\bar{2}2$ ) の方が FWHM が小さい傾向にあることが分かる. これは V/III 比を変化させても同様であった. この理由としては, 図 3.7 に示したように, (11 $\bar{2}2$ ) InGaN QW は平坦であるのに対し, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW は QD ライクな構造になっているため, サイズ揺らぎによる不均一性が加わるためであると考えられる. また, 複数のファセットから構成されているため, 各ファセット間の In の取り込み効率の違いにより In 組成の分布に不均一が生じている可能性もある.

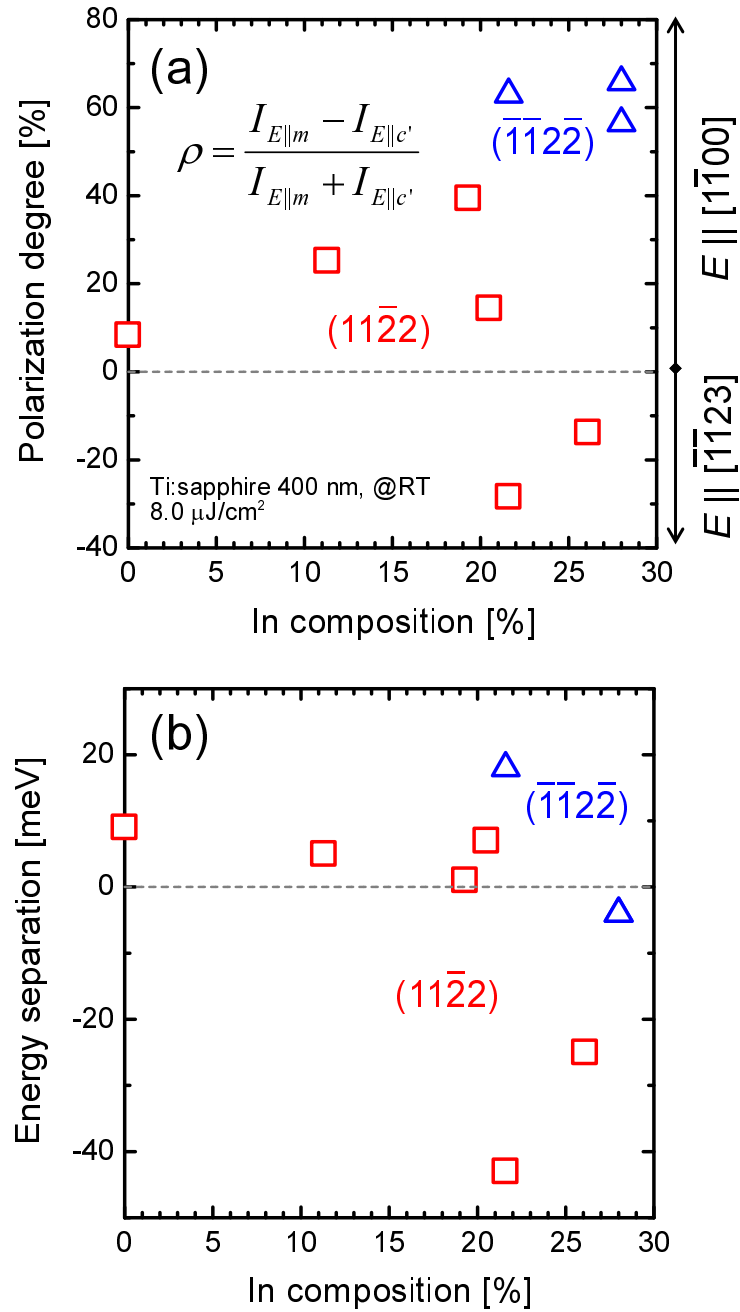


図 3.10  $(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN QW の室温における (a) 面内偏光度と (b)  $[1\bar{1}00]$  偏光に対する  $[\bar{1}\bar{1}23]$  偏光の PL ピークエネルギー差の In 組成依存性.

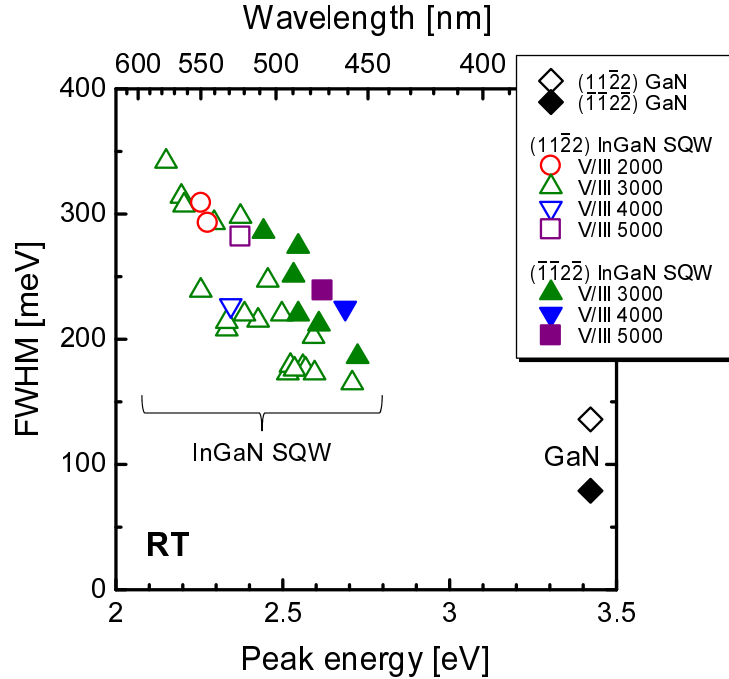


図 3.11 (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN/GaN QW の室温における PL FWHM の比較.

### 3.5.3 PL ピークエネルギーの温度依存性の比較

(11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の典型的な PL の温度特性について述べる. いずれも InGaN/GaN 3 周期 MQW であり, XRD 測定により見積もられた In 組成, 井戸幅は, (11 $\bar{2}2$ ) InGaN QW が 20.9%, 5.6 nm, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW が 22.7%, 3.3 nm であった. 構造が全く同じ組み合わせではないが, 室温で緑色領域で発光するものを選んだ. 同じ面方位の試料に関しては, 定性的には同様の振る舞いを示すことを指摘しておく.

図 3.12(a), (b) に, それぞれ (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の PL スペクトルの温度依存性を示す. また, 同図 (c) にはピークエネルギーの温度依存性をプロットした. 破線は Varshni の式,

$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (3.4)$$

に基づいて計算したバンドギャップの温度依存性である [140]. ここで,  $E(0)$  は 0 K におけるバンドギャップである. 計算に用いたパラメータ  $\alpha$ ,  $\beta$  の値を表 3.2 に示す. InGaN に対しては, これらの値を In 組成に応じて線形補間して計算に用いた.

(11 $\bar{2}2$ ) と ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW では, バンドギャップに対する発光エネルギーの振る舞いが大きく異なる. (11 $\bar{2}2$ ) InGaN QW の PL ピークエネルギーは, 極低温から温度が上がるにつれて, 一旦バンドギャップよりも低エネルギー側レッドシフトした後に, ブルーシフトに転じ

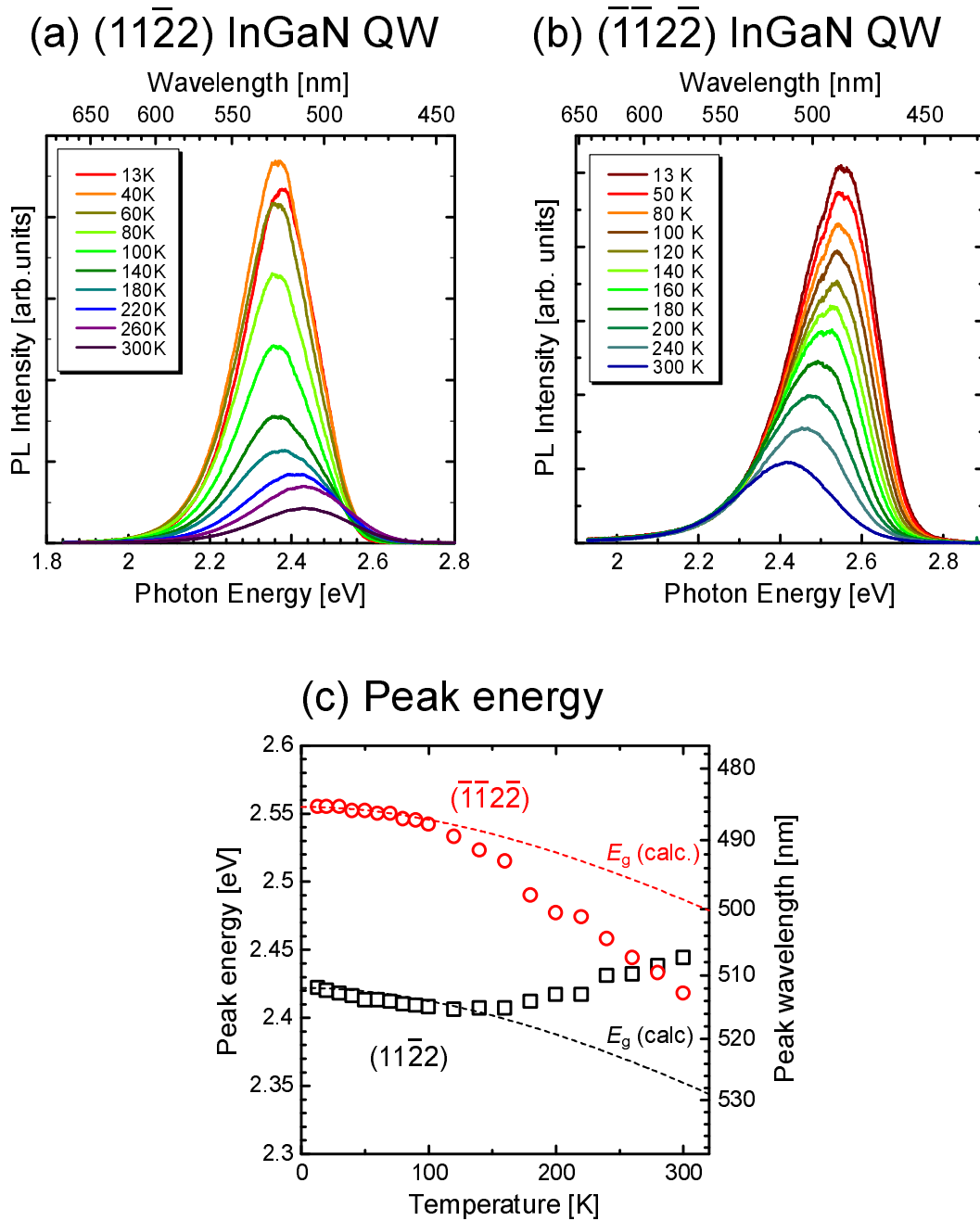


図 3.12 (a)  $(11\bar{2}2)$  および (b)  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN QW の PL スペクトルの温度依存性. (c) ピークエネルギーの温度依存性と Varshni の式に基づいて計算したバンドギャップの変化.

表 3.2 GaN および InN の Varshni パラメータ [58].

	GaN	InN
$\alpha$ (meV/K)	0.914	0.414
$\beta$ (K)	825	454

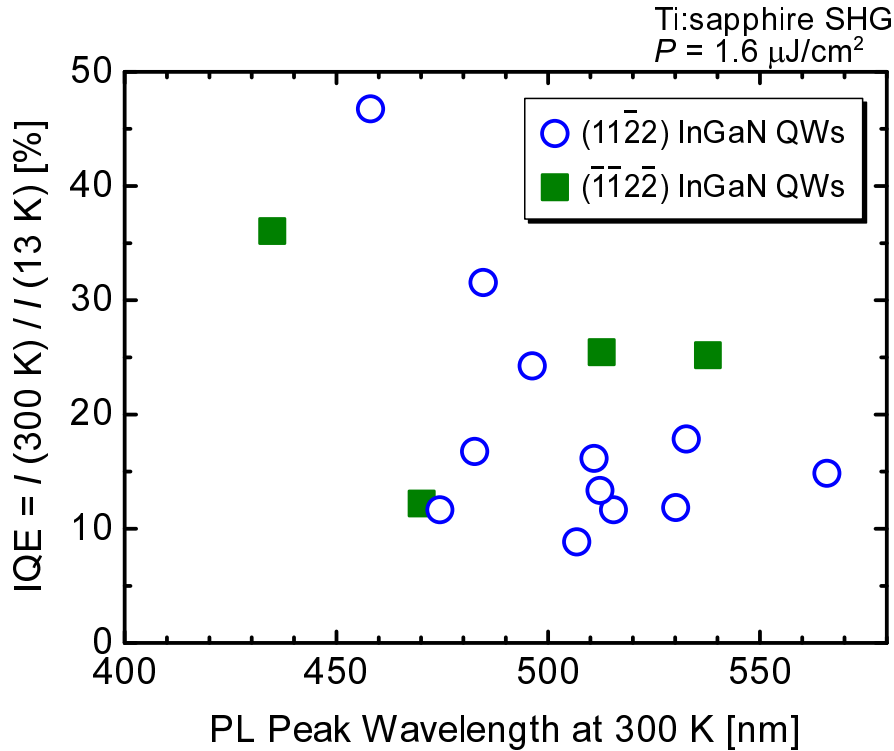


図 3.13 (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN/GaN QW の室温における IQE の比較.

ている. このような特性は主に極性面 (0001) InGaN QW で議論されており, 励起子の局在化, 非局在化によって説明される [141]. 一方, ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の PL ピークエネルギーは, 温度上昇とともにバンドギャップよりも低エネルギー側に単調にレッドシフトしている. ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW では QD ライクな構造が形成されており, 不均一性が大きいため, 通常の QW よりも深い準位が形成されていると考えられる. したがって, 温度が上がるにつれてより深い準位へと励起子が流れ込んでいるため, ブルーシフトに転じることなく, 単調にレッドシフトしていると考えられる.

### 3.5.4 IQE の比較

(11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGaN QW の IQE を比較するため, PL 測定を行った. 試料はクライオスタットにより冷却し, 13.5 K のときと 300 K のときの PL 積分強度の比を IQE と定義する. すなわち,

$$\text{IQE} = \frac{I(300 \text{ K})}{I(13.5 \text{ K})}, \quad (3.5)$$

である. ここで, 低温では非輻射再結合確率を無視することができ, IQE=100% であると仮定した. 図 3.13 に示すように, 短波長領域 ( $\lambda < 500 \text{ nm}$ ) では (11 $\bar{2}2$ ) が, 長波長領域では ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ )

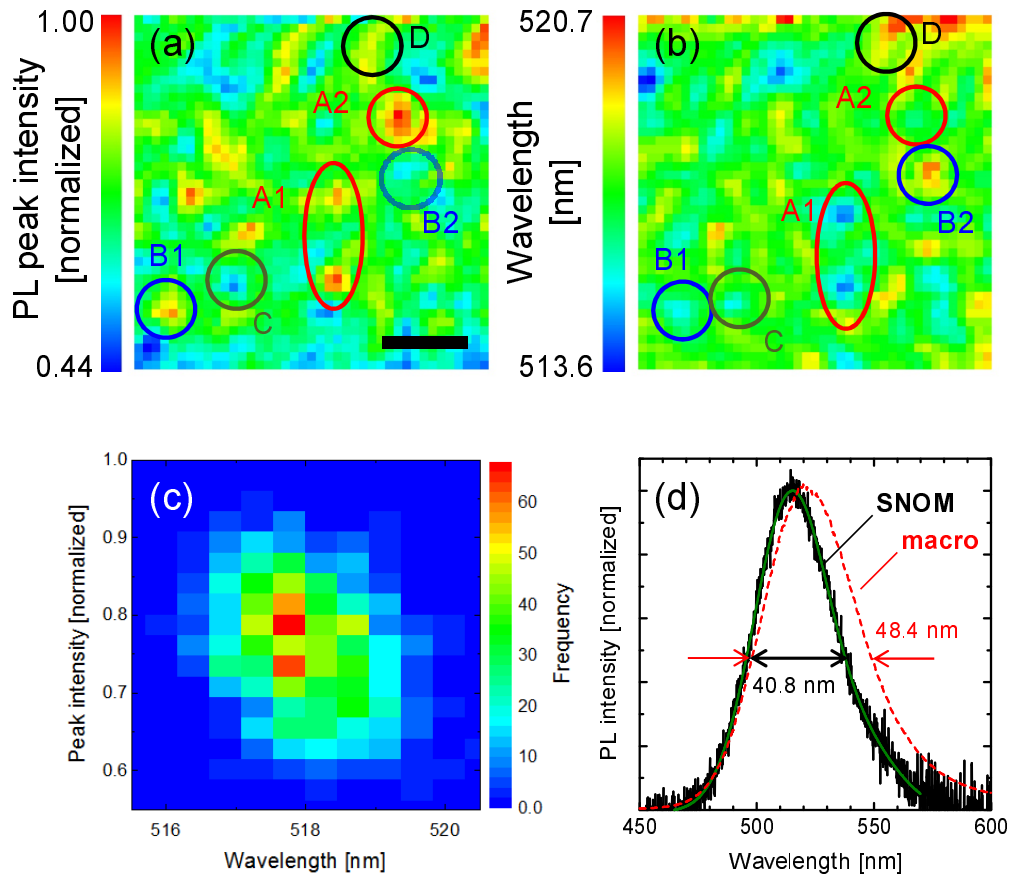


図 3.14  $(11\bar{2}2)$  InGaN SQW の室温における SNOM-PL 測定結果. (a) PL 強度マッピング, (b) PL ピーク波長マッピング. スケールバーは 500 nm の長さを表す. (c) PL 強度とピーク波長の相関. (d) マクロ PL スペクトルと SNOM-PL スペクトルの比較.

の方が IQE が高いことが分かった.  $(11\bar{2}2)$  の方が In 取り込み効率がよく, より高温で成長できるため, 短波長領域では効率が高くなっていると考えられる. 一方, 長波長領域 ( $\lambda > 500$  nm) においては,  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN QW の量子ドットの的な構造の形成により励起子が 3 次的に閉じ込められ, 効率が向上したと考えられる.

### 3.5.5 近接場光学顕微鏡マッピング

ここで,  $(11\bar{2}2)$  InGaN QW の In 組成揺らぎについて定量的に評価するため, 近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope: SNOM) を用いた PL マッピングを室温で行った. 試料の励起と発光の集光には, 同一のプロープを用いた. この測定モードは Illumination-collection (I-C) モードと呼ばれる [81]. 試料の励起には InGaN LD (波長: 405 nm, CW) を用いた. SNOM プロープ開口の直径は 180 nm である.

図 3.14(a), (b) はそれぞれ同一領域の PL 強度, PL ピーク波長マッピング像である. 図中の A1, A2 においては, 周辺の領域よりも短波長かつ発光強度が強い. また, B1, B2 においては,

周辺の領域よりも長波長かつ発光強度が弱い。したがって、長波長 (In リッチな) 領域では内部電界の影響または非輻射再結合中心の存在によって発光強度が弱くなっている傾向にあると考えられる。一方で例外もあり、領域 C においては短波長で発光強度が弱く、領域 D においては長波長で発光強度が強い。

これらの傾向をより明らかにするために、図 3.14(a), (b) の全ての測定点に対してピーク強度と波長の関係を統計的にプロットしたのが図 3.14(c) である。統計的に見ても、長波長ほど発光強度が小さくなる傾向にあることが分かった。このことは、QW 面内の In リッチな領域において欠陥が多くなっていることを示唆しており、(0001) InGa $\bar{\text{N}}$  QW [81] や {20 $\bar{2}$ 1} InGa $\bar{\text{N}}$  QW [142] と同様の傾向である。

また、PL スペクトルを SNOM とマクロ測定 (励起スポット径: 100  $\mu\text{m}$ ) とで比較すると、図 3.14(d) に示すように、SNOM-PL の方が FWHM が約 16% 狭くなっていた。したがって、SNOM-PL 測定ではマクロスコーピックなスケールのポテンシャル揺らぎを排除できたと考えられる。しかしながら、SNOM-PL においても FWHM を (0001) InGa $\bar{\text{N}}$  QW のそれと比較すると、依然として広い。プローブの領域内に微視的な揺らぎが存在するためであると考えられる。

### 3.6 本章のまとめ

本章では、(11 $\bar{2}$ 2) および ( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) InGa $\bar{\text{N}}$  の結晶成長における特性の違いおよびそれらが光学特性に及ぼす影響について議論した。

#### In 取り込み効率

In 取り込み効率に関しては (11 $\bar{2}$ 2) の方が取り込まれやすく、同一 In 組成の InGa $\bar{\text{N}}$  を成長する場合には、( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ ) よりも高温で成長できることが示唆された。In 取り込み効率の面方位依存性は、表面の結晶構造に起因していると考えられる。すなわち、N 極性ライクである (11 $\bar{2}$ 2) では、表面の N が安定であるために、取り込まれた In の脱離あるいは Ga による置換が抑制され、In の取り込み効率が高くなっていると考えられる。

#### 界面平坦性

InGa $\bar{\text{N}}$ /Ga $\bar{\text{N}}$  MQW のヘテロ界面平坦性に関しても、(11 $\bar{2}$ 2) の方が原子レベルで平坦であり、優れていることが分かった。一方、( $\bar{1}\bar{1}$ 2 $\bar{2}$ )InGa $\bar{\text{N}}$ /Ga $\bar{\text{N}}$  MQW の界面は (000 $\bar{1}$ ), (11 $\bar{2}$ 0), {1 $\bar{1}$ 01} ファセットから成る 3 次元的な構造が形成されていることが分かった。

## 光学特性

TEM 観察により明らかになった界面平坦性の違いが、光学特性に影響していることが分かった。まず、偏光特性に関して、 $(11\bar{2}2)$  MQW はこれまでの報告通りの偏光スイッチング特性を示したが、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  MQW は In 組成によらず  $[1\bar{1}00]$  方向に偏光していることが分かった。これは  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN QW において 3 次元的な構造が形成されていることによる歪の緩和またはサイズ効果による影響であると考えられる。また、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN 界面のサイズ揺らぎを反映して、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN QW の PL FWHM の方が  $(11\bar{2}2)$  に比べて大きい傾向にあった。さらに、 $(11\bar{2}2)$  InGaN QW の PL ピークエネルギーの温度依存性は、極性面  $(0001)$  InGaN QW で報告されているような S 字特性を示すのに対し、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN QW は温度上昇とともに単調にレッドシフトすることが分かった。 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN ヘテロ界面に形成される QD ライクな構造が、通常より深い局在準位を形成し、そこに励起子が捕らわれるためであると考えられる。また、IQE に関しては短波長領域 ( $\lambda < 500$  nm) ではより高温で成長可能な  $(11\bar{2}2)$  の方が IQE が高く、長波長領域 ( $\lambda > 500$  nm) では 3 次元的な励起子の閉じ込めが可能な  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  の方が IQE が高いことが明らかになった。

また、SNOM-PL マッピング測定では、長波長で発光する領域ほど発光強度が弱い傾向が見られ、In リッチな領域に欠陥が多くなっていることが示唆された。

これらの特性の違いのうち、特に偏光特性および PL FWHM の観点から、LD の作製には  $(11\bar{2}2)$  の方が適していることが示唆された。したがって、次章以降では  $(11\bar{2}2)$  のみに特化して検討を進めていくことにする。





## 第 4 章

# 非極性面 GaN 系ヘテロ構造の 臨界膜厚

### 4.1 はじめに

高品質なヘテロ構造を作製するためには、面方位に関わらず、臨界膜厚に関する知見が非常に重要である。なぜなら、格子緩和によって発生するミスフィット転位は非輻射再結合中心となり、発光効率の低下を招く可能性があるからである。実際に京都大学の Kaneta らは、SNOM による発光マッピング像と AFM によるピット位置の相関を調べることにより、InGa<sub>x</sub>N QW における励起子の発光機構と転位に関連があることを見出している [81]。また、ソニーの Tomiya らは、転位密度が多いほど LD の素子寿命が短くなると報告している [143]。さらに、(11 $\bar{2}$ 2) の場合、偏光スイッチの駆動力である歪が緩和されることで、[1 $\bar{1}$ 00] 方向に伝搬するモードに対する利得が減少することが懸念される。特に、In リッチな InGa<sub>x</sub>N QW を活性層とする発光デバイスに関しては、歪が大きいためにより臨界膜厚の重要度が増す。

本節では、等方的な材料系で構築された臨界膜厚モデルを、窒化物半導体の非極性面のように異方性を持つ材料系に適用可能な臨界膜厚モデルに展開する。そして、(11 $\bar{2}$ 2) InGa<sub>x</sub>N/GaN MQW の格子緩和に関する実験結果との比較を行う。

### 4.2 窒化物半導体ヘテロ構造の格子緩和機構の面方位依存性

臨界膜厚を理論的に計算するためには、格子緩和のメカニズムを知る必要がある。そこで、本節では窒化物半導体の格子緩和に関する過去の報告についてまとめておく。文献で報告されている格子緩和メカニズムをまとめたものを図 4.1 および表 4.1 に示す。このように、成長面方位によってバーガースベクトルの大きさや向き、考慮すべき応力の方向が異なるため、注意が必要である。

表 4.1 主すべり面, 転位線の方向, バーガースベクトル ( $b$ ), 転位エネルギー係数 ( $K$ ), 計算に使用する応力の方向の成長面方位依存性. 添え字 s, e はそれぞれらせん成分, 刃状成分を表す. また,  $\perp$ ,  $\parallel$  はそれぞれ  $c$  軸に対して垂直, 平行を表す.

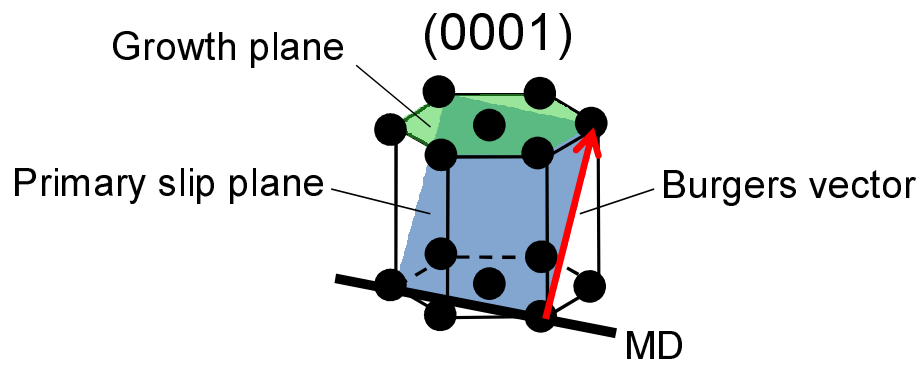
	極性面	半極性面		無極性面
成長面方位	(0001)	(11 $\bar{2}$ m)	(1 $\bar{1}$ 0n)	(1 $\bar{1}$ 00)
主すべり面	{11 $\bar{2}$ 2}	(0001)		(10 $\bar{1}$ 0) (0 $\bar{1}$ 10)
転位線の方向	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$	[1 $\bar{1}$ 00]	[11 $\bar{2}$ 0]	[0001]
バーガースベクトル	$\frac{1}{3}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$	$\frac{1}{3}[11\bar{2}0]$	$\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$ $\frac{1}{3}[\bar{2}110]$	$\frac{1}{3}[1\bar{2}10]$ $\frac{1}{3}[\bar{2}110]$
$b$	$\sqrt{a^2 + c^2}$	$a$	$a$	$a$
$b_s$	0	0	$a/2$	0
$b_{e\perp}$	$a$	$a$	$\sqrt{3}a/2$	$a$
$b_{e  }$	$c$	0	0	0
$K_s$	$\sqrt{\frac{C_{44}(C_{11}-C_{22})}{2}}$			$C_{44}$
$K_e$	$K_{e\perp}$	$(\sqrt{C_{11}C_{33}} + C_{13})\sqrt{\frac{C_{44}(\sqrt{C_{11}C_{33}}-C_{13})}{C_{33}(\sqrt{C_{11}C_{33}}+C_{13}+2C_{44})}}$		$\frac{C_{11}^2-C_{12}^2}{2C_{11}}$
	$K_{e  }$	$(\sqrt{C_{11}C_{33}} + C_{13})\sqrt{\frac{C_{44}(\sqrt{C_{11}C_{33}}-C_{13})}{C_{11}(\sqrt{C_{11}C_{33}}+C_{13}+2C_{44})}}$		
応力	$\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$	$\sigma_{x'x'}$	$\sigma_{x'y'}$	$\sigma_{y'y'}$

ここで, バーガースベクトルとは格子のずれの向きと大きさを表すベクトルであり, 転位線はすべり面とヘテロ界面との接合部で定義される [144]. また, 一般にバーガースベクトルと転位線が垂直な転位を刃状転位, 平行な転位をらせん転位と定義する [144]. 以下では, 様々な面方位の格子緩和機構について詳しく述べる.

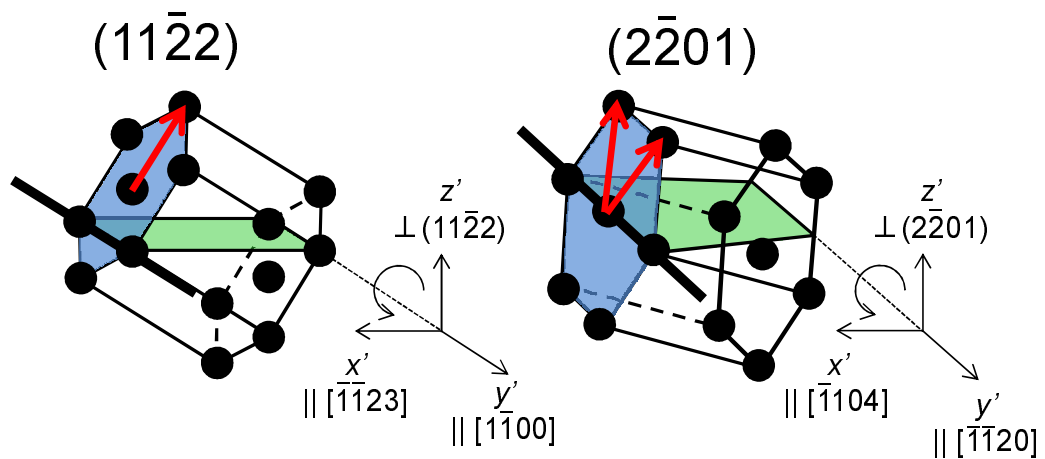
#### 4.2.1 極性面

極性面 GaN 上の InGaN 単層膜に関しては, アリゾナ州立大学の Srinivasan らにより格子緩和機構が明らかにされている [145]. 特筆すべきは下地 GaN の転位密度との相関である. サファイア基板上に成長した GaN テンプレート上では, ピットの生成により格子緩和が起こり, 横方向成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO または ELOG) により転位密度を低減した GaN テンプレート上では,  $\{11\bar{2}2\}$  面に沿って InGaN の格子面がすべることによってミス

## (a) Polar



## (b) Semipolar



## (c) Nonpolar

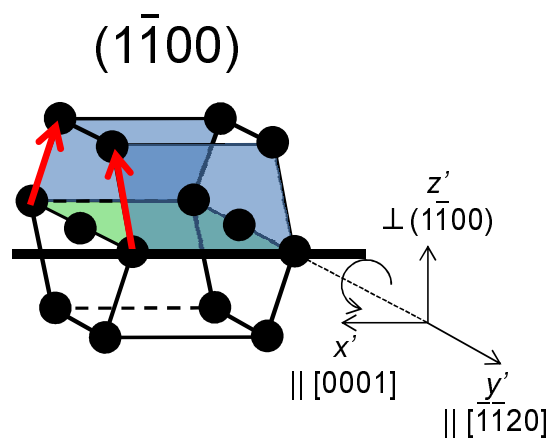


図 4.1 ウルツ鉱構造の各面における格子緩和メカニズム.

フィット転位が生成することで格子緩和が起こる。後者に関しては,  $\{11\bar{2}2\}$  面上で  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向にすべることで格子緩和が起こることが TEM 観察により明らかになっている。このように, 転位密度によって格子緩和メカニズムが変化するため, 注意が必要である。その他にも, (0001) InGaN MQW において転位対の生成による格子緩和機構も報告されており [146, 147], 系統的に理解することは難しい。後述する臨界膜厚の計算においては, GaN バルク基板上への成長を想定して, すべりによる格子緩和機構を採用する。

#### 4.2.2 半極性面

当研究室の Inoue らは,  $\{11\bar{2}2\}$ GaN 上に成長した InGaN 厚膜において, InGaN の格子面が GaN に対して傾くことを見出した [148]。しかしながら, 詳細な格子緩和のメカニズムを明らかにするところまでは至らなかった。 $\{11\bar{2}2\}$ GaN 基板上の InGaN および AlGaIn の格子緩和メカニズムは, UCSB の研究グループにより報告された [149, 150]。彼らは, (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した InGaN あるいは AlGaIn において,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の歪が優先的に緩和され, その結果として格子面が  $[1\bar{1}00]$  軸まわりに傾くことを明らかにした。その機構としては, GaN 基板から引き継いだ貫通転位が, (0001) に沿ってグライドすることでミスフィット転位が発生すると報告している。このとき, すべり面は (0001) 面であり, バーガースベクトルは  $b = 1/3[11\bar{2}0]$  である。 $c$  面から  $a$  軸方向に傾いた面, すなわち  $\{11\bar{2}n\}$  面における格子緩和メカニズムは同様であると考えられる。

また, (20 $\bar{2}1$ ) InGaIn, AlGaIn も同様に (0001) 面でのすべりにより緩和することが LD 構造を用いた断面 TEM 観察により明らかになっている [151]。このとき, すべり面は  $\{11\bar{2}2\}$  と同様に (0001) 面であるが, 図 4.1 にしめすように, バーガースベクトルは  $b = 1/3[1\bar{2}10]$  または  $1/3[2\bar{1}10]$  である。これらの機構は  $c$  面から  $m$  軸方向に傾いた面, すなわち  $\{1\bar{1}0n\}$  面において同様であると考えられる。また, 臨界膜厚を超えて成長を続けた場合,  $m$  面でのすべりにより  $[1\bar{1}00]$  方向の歪も緩和されるという報告もある [152]。後述の臨界膜厚の計算においては, 最初に緩和が起こる膜厚を考えなければならないため,  $c$  面でのすべりのみを考慮する。

また, このような格子緩和は, すべり面である (0001) 面上のせん断応力が大きいほど起こりやすいと主張している。このせん断応力は (0001) からの傾きが  $45^\circ$  のときに最大となるため,  $\{20\bar{2}1\}$  ( $75.1^\circ$ ) と比較して  $\{11\bar{2}2\}$  ( $58.4^\circ$ ) GaN 基板上ヘテロ構造の方がミスフィット転位が発生しやすいと考えられる。実際に,  $\{20\bar{2}1\}$  の方が臨界膜厚が大きくなると報告されており [153, 154], このことが  $\{20\bar{2}1\}$  上の緑色 LD の実現に繋がったと推測される。

一方, 名古屋大学の Wu らは, 半極性 (1 $\bar{1}01$ )GaN/Si テンプレート上に成長した InGaIn/GaN MQW において積層欠陥の発生による  $[1\bar{1}0\bar{2}]$  方向への異方的な格子緩和を明らかにした [155]。このような場合でも, 基本的には (0001) 面上で格子がずれることに起因しているため, 格子緩和のメカニズムとしては上述の  $\{1\bar{1}01\}$  面の中にも含めても問題無いと思わ

れる。

### 4.2.3 無極性面

パナソニック株式会社の Yoshida らは,  $(1\bar{1}00)$  InGaN における格子緩和メカニズムについて報告している [156].  $(1\bar{1}00)$  InGaN では,  $(10\bar{1}0)$  または  $(0\bar{1}10)$  面に沿って  $a$  軸方向にすべることによって格子緩和が起こり, その結果として  $c$  軸まわりに格子面が傾くことが明らかになっている. これら 2 つのすべり面に対応するバーガースベクトルはそれぞれ  $1/3[1\bar{2}10]$ ,  $1/3[2\bar{1}10]$  である. すべり面が 2 つ存在するため, 2 方向に傾いたドメインが観察されるという特徴がある.

### 4.2.4 格子緩和メカニズムの面方位依存性に関する考察

上記のように, 格子緩和のメカニズムには成長面方位依存性があることが分かる. その理由について考察する. Fujikane らの研究によれば, GaN の主要な面方位の中で, すべりに対する抗力である Peierls-Nabarro 応力が最も小さいすべり系 (すべり面とバーガースベクトルの組み合わせ) が  $\{1\bar{1}00\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (0.1528 GPa) であり, 次いで  $\{1\bar{1}01\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (0.7347 GPa),  $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (0.8526 GPa) である [157, 158]. GaN に関しては, これらが本質的にすべりやすい系である.

エピタキシャル成長の場合には, 着目している面に加わるせん断応力の大きさが重要になってくる. せん断応力とは, 面をずらすように加わる応力であり, 応力テンソルでの非対角成分にあたる. したがって, 成長面内に格子不整合による圧縮または引っ張り応力が加わっている場合, 成長面に対して  $0^\circ$  または  $90^\circ$  の面にはせん断応力は働かず,  $45^\circ$  の面で最大になる. 例えば,  $\{0001\}$  上に成長する場合には,  $\{0001\}$  面 ( $0^\circ$ ) にはせん断応力が加わらないため,  $\{0001\}$  面でのすべりは起こらない.  $\{1\bar{1}00\}$  面 ( $90^\circ$ ) も同様である.

実際に起こるすべりは, Peierls-Nabarro 応力とせん断応力との関係によって決まると考えられる.  $(0001)$  InGaN/GaN ヘテロ構造において観測されるすべり系は  $\{11\bar{2}2\}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$  である [145]. このすべり系の Peierls-Nabarro 応力は 42.46 GPa である一方,  $(0001)$  からの傾きがほぼ同じすべり系である  $\{1\bar{1}01\}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$  に関しては 12.49 GPa である [157, 158]. 理論的には  $\{1\bar{1}01\}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$  の方が起こりやすいように思えるが, 現実にはオフ角やそれに伴うステップテラス構造などが影響している可能性もあり, 系統的に理解するのは困難である.

半極性面に関しては, 成長面に対して  $\{0001\}$  面が斜めの方向を向いているので,  $\{0001\}$  面でのすべりが起こりやすい. また, 無極性  $(1\bar{1}00)$  では  $\{0001\}$  面との角度が  $90^\circ$  のため, この面ではすべりは起きない. したがって, 成長面以外の無極性面がすべり面となる.

これらのメカニズムがどこで遷移するかが分かれば, InGaN の臨界膜厚の成長面方位依存性

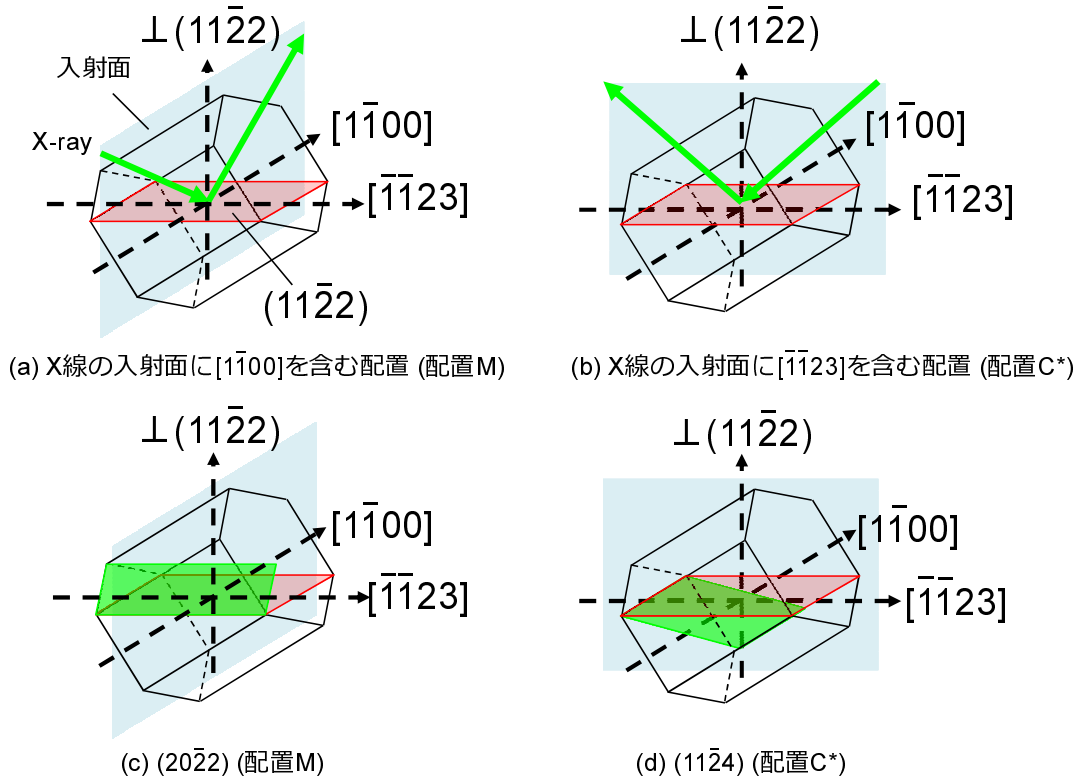


図 4.2 XRD 測定における試料の配置. (a) 対称面  $(11\bar{2}2)$ , X 線入射面に  $[1\bar{1}00]$  を含む配置 (配置 M), (b) 対称面  $(11\bar{2}2)$ , X 線入射面に  $[\bar{1}\bar{1}23]$  を含む配置 (配置 C\*), (c) 非対称面  $(20\bar{2}2)$ , 配置 M, (d) 非対称面  $(11\bar{2}4)$ , 配置 C\*.

をより系統的に理解することができるようになる」と期待される。

### 4.3 異方的な格子緩和の観察

前節で述べた非極性面上ヘテロ構造の異方的な格子緩和と、その結果生じる格子面の傾きについて XRD, 蛍光顕微鏡, TEM によって実証を行った。以下ではそれぞれの詳細について述べる。

#### 4.3.1 XRD 測定

半極性  $(11\bar{2}2)$  InGaN の格子緩和を評価するために、XRD 逆格子マッピング (Reciprocal Space Mapping: RSM) 測定を行った。XRD 測定の際の試料の配置を図 4.2 に示す。図 4.2(a), (b) に示すように、対称面  $(11\bar{2}2)$  に対して X 線入射面に  $[1\bar{1}00]$  を含む配置,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  を含む配置の 2 通りで測定を行う。以後、これらの配置を便宜上 “配置 M”, “配置 C\*” と呼ぶことにする。これらはそれぞれ  $[\bar{1}\bar{1}23]$  軸,  $[1\bar{1}00]$  軸回りの格子面の傾きを検出できる配置である。

また、図 4.2(c), (d) に示すように、非対称面  $(20\bar{2}2)$  に対して配置 M で、非対称面  $(11\bar{2}4)$  に対して配置  $C^*$  で測定を行う。こうすることで、それぞれ  $[1\bar{1}00]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の面内格子定数のずれを検出できる。

( $11\bar{2}2$ ) InGaN 単層膜に対して XRD RSM 測定を行った結果を図 4.3 に示す。図 4.3(a), (b) に示すように、配置 M では GaN と InGaN の逆格子点が垂直に並んでいるのに対し、配置  $C^*$  では逆格子空間上で InGaN のピークが GaN に対して横にずれている。これはすなわち、InGaN の格子面が GaN に対して  $[1\bar{1}00]$  軸回りに傾いていることを表している。この試料の場合、傾きは  $0.27^\circ$  であった。

次に、非対称面の XRD RSM 測定を行った結果について説明する。図 4.3(c) に示すように、 $(20\bar{2}2)$  に関しては GaN と InGaN の逆格子点がほぼ垂直に並んでおり、 $[1\bar{1}00]$  方向の面内格子定数がほぼ一致している、一方、図 4.3(d) に示すように、 $(11\bar{2}4)$  に関しては逆格子点が垂直に並んでいない。しかし、これは対称面の測定で明らかになったように格子面の傾きを含んでいるため、 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の面内格子定数が一致しているか否かを判別するには傾きを補正する必要がある。図 4.3 において、InGaN のピーク位置を、原点を中心に反時計回りに  $0.27^\circ$  回転させると  $\times$  印の位置にくる。これと GaN の逆格子点を比較すると垂直には並んでいないため、面内格子定数が一致していない、すなわち格子緩和していることが分かった。

以上の結果をまとめると、これまでに他研究機関で報告されているように  $[149, 150]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向への格子緩和が優先的に起こり、その結果として InGaN の格子面が  $[1\bar{1}00]$  軸回りに傾くことが確認できた。

以上の結果から、対称面  $(11\bar{2}2)$  の傾きは格子緩和の指標となる。しかし、RSM の性質上、測定に時間がかかってしまうため非効率的である。そこで、以下では  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向から X 線を入射した場合の対称面  $\omega$ -scan のピーク位置のずれから InGaN の傾きを測定し、格子緩和しているか否かを判断した。 $(11\bar{2}2)$  InGaN の結晶格子が  $(11\bar{2}2)$  GaN に対して傾いているとき、それぞれの逆格子点は逆格子空間において図 4.4(a) のようになる。このとき、XRD  $\omega$ -scan を行うと、図 4.4(b) に示すように、GaN と InGaN のピーク位置がずれる。コヒーレント成長している場合には、同じ位置にピークが並ぶ。なお、図 4.4(b) では逆格子空間の原点と  $(11\bar{2}2)$  GaN の逆格子点を結ぶ軸上を  $\omega$ -scan の原点としている。このようにして、逆格子マッピングを行わずに、 $(11\bar{2}2)$  InGaN の格子緩和を調べることができる。

### 4.3.2 蛍光顕微鏡像

次に、もう 1 つの格子緩和の指標について説明する。図 4.5(a), (b) はそれぞれコヒーレント成長および格子緩和した InGaN/GaN MQW の蛍光顕微鏡像である。励起光には水銀ランプの 405 nm の輝線を用い、100 倍の対物レンズを用いた。測定は室温で行った。これら 2 つの像の比較から、格子緩和している場合には  $[1\bar{1}00]$  方向に暗線が生じることが分かった。これは



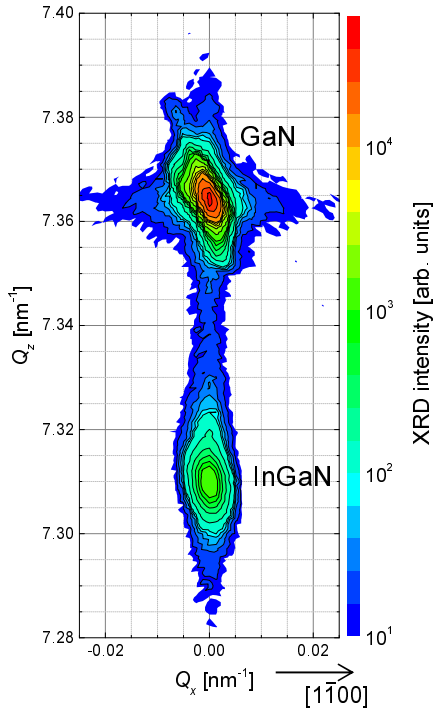
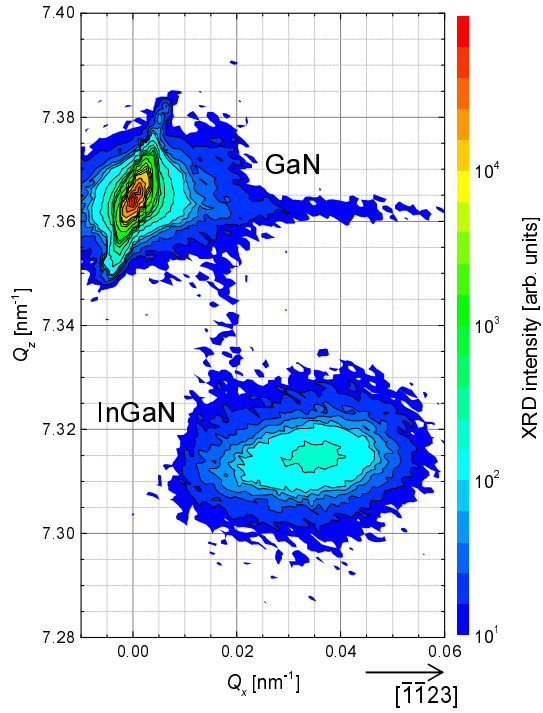
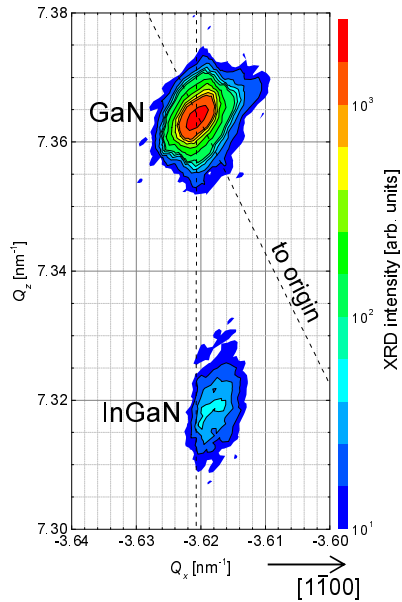
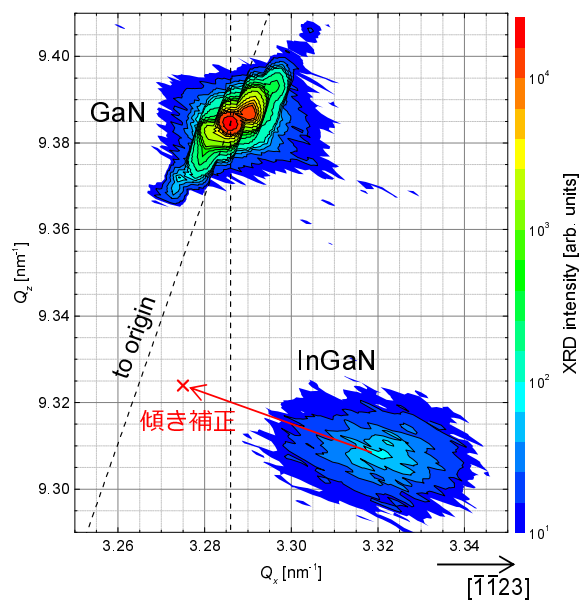
(a) 対称面(11 $\bar{2}2$ ), 配置M(b) 対称面(11 $\bar{2}2$ ), 配置C\*(c) 非対称面(20 $\bar{2}2$ ), 配置M(d) 非対称面(11 $\bar{2}4$ ), 配置C\*

図 4.3 (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した InGaN の XRD RSM 像. (a) 対称面 (11 $\bar{2}2$ ), 配置 M, (b) 対称面 (11 $\bar{2}2$ ), 配置 C\*, (c) 非対称面 (20 $\bar{2}2$ ), 配置 M, (d) 非対称面 (11 $\bar{2}4$ ), 配置 C\*. ×印は, 傾きを補正した InGaN の逆格子点を表す.

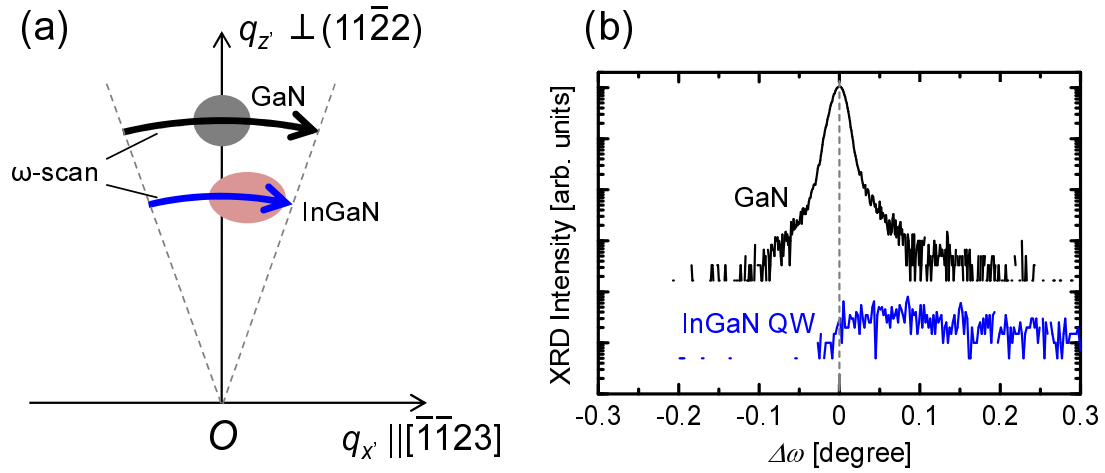


図 4.4 (a) XRD  $\omega$ -scan による InGaN の傾き評価の模式図. (b) 格子緩和した InGaN QW の XRD  $\omega$ -scan プロファイルの例.

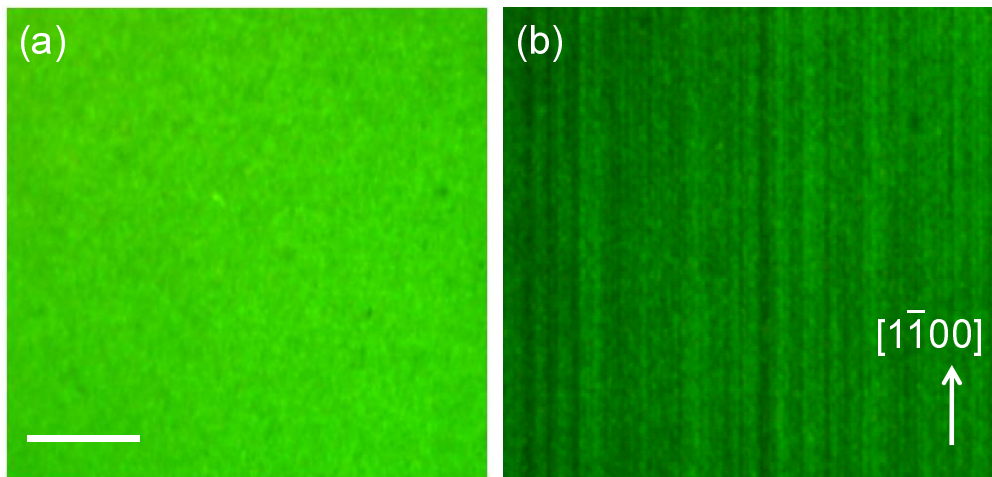


図 4.5 (a) コヒーレント成長および (b) 格子緩和した場合の  $(11\bar{2}2)$  InGaN/GaN MQW の蛍光顕微鏡像. スケールバーは  $10\ \mu\text{m}$  を表す.

ミスフィット転位が伸びる方向と一致していることから、暗線の起源はミスフィット転位そのもの、あるいはミスフィット転位がきっかけとなって生じた積層欠陥である可能性が高い。どちらであるかを結論付けるには、断面 TEM 観察や SNOM による詳細な解析が有効であると考えられる。

### 4.3.3 断面 TEM 観察

格子緩和によって発生する欠陥の構造を調べるため、断面 TEM 観察を行った。図 4.6(a) に  $(11\bar{2}2)$  InGaN/GaN SQW を  $[1\bar{1}00]$  方向から観察した断面 TEM 像を示す。界面にはミスフィット転位は見られず、コヒーレント成長していることが分かる。一方、図 4.6(b) に示すよ

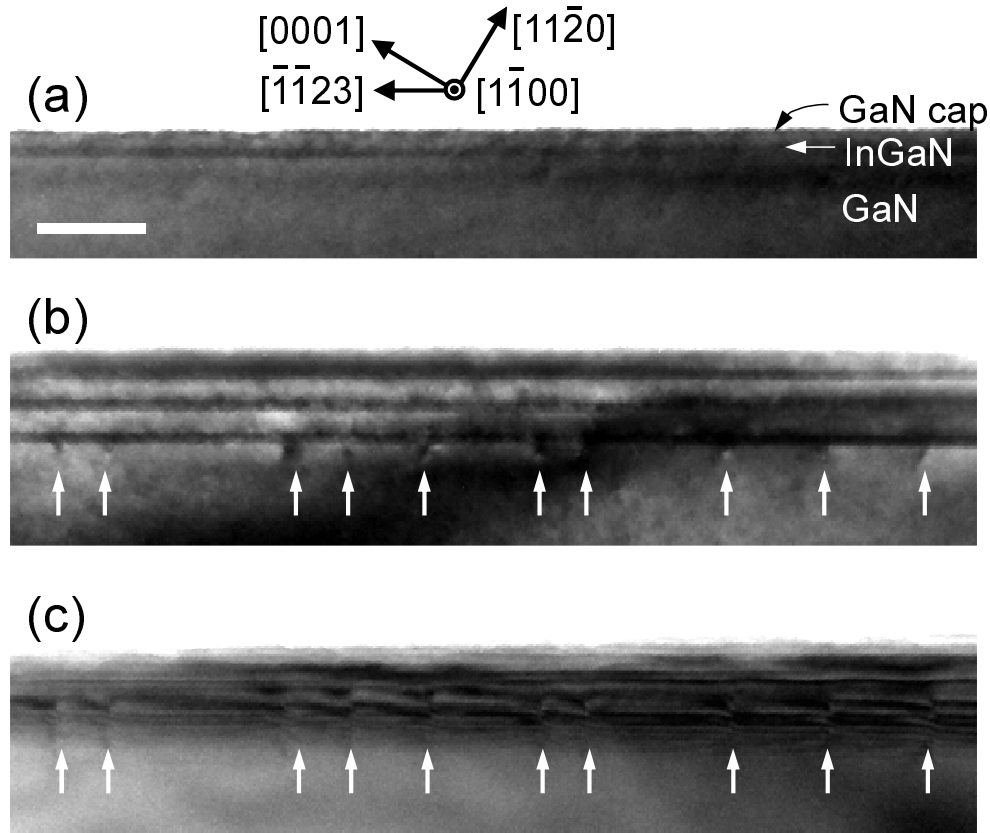


図 4.6 (11 $\bar{2}$ 2) InGaN/GaN QW の  $[1\bar{1}00]$  方向から観察した断面 TEM 像. (a) InGaN/GaN SQW, (b) 同一組成・膜厚の 3 周期 InGaN/GaN MQW, (c) (b) の試料を  $[\bar{1}\bar{1}23]$  軸回りに傾けて観察した像.

うに、同一組成の InGaN QW を 3 周期積層した MQW では、最下層の InGaN/GaN 界面にミスフィット転位が並んでいるのが見られる。このことから、1 層では緩和しなくても、歪エネルギーの蓄積により InGaN/GaN MQW 全体として格子緩和したと考えられる。

また、回折ベクトルが  $[11\bar{2}0]$  のときには図 4.6(b) のようにミスフィット転位が見られるが、回折ベクトルが  $[0001]$  のときには見えなくなったため、転位の消滅則から、バーガスベクトルは  $1/3[11\bar{2}0]$  であることが分かった。

また、図 4.6(c) には図 4.6(b) の試料を  $[\bar{1}\bar{1}23]$  軸 (紙面横方向) 回りに傾けて観察した TEM 像を示す。図 4.6(b) では点状に見えていた転位が図 4.6(c) では縦方向に伸びる線状に見えるようになったため、転位線は  $[1\bar{1}00]$  方向に沿って伸びていることが分かった。

以上のことから、格子緩和しているかどうかを判断し、統計的にデータを集めることで臨界膜厚を“実験的に”得る準備が整ったといえる。一方で、それを理論的に説明できるモデルを構築できれば汎用性の高いデータを提供できると考えられる。そこで、次節以降では臨界膜厚の基本的なモデルから出発して窒化物半導体の非極性面のように異方性を持つ系に対しても使

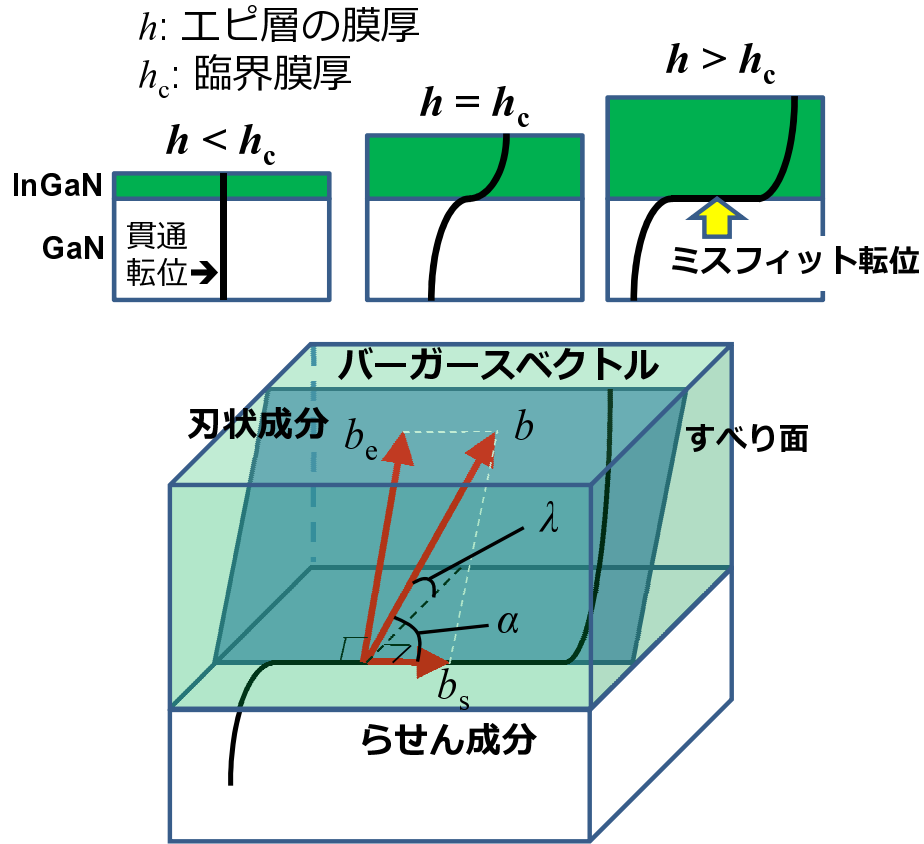


図 4.7 ミスフィット転位発生メカニズムと各種パラメータの定義.

える臨界膜厚モデルを構築していく.

## 4.4 異方性を考慮した臨界膜厚モデルの構築

### 4.4.1 一般式

具体的なケースに対してモデルを構築する前に、臨界膜厚の一般式について述べる．計算のベースとなるモデルは、転位にかかる力のバランスに基づくモデルを採用した [159, 160]. Matthews と Blakeslee は、図 4.7 に示すように、基板に存在する貫通転位が格子不整合に起因する力によってヘテロ界面で曲げられることによってミスフィット転位が発生するとし、転位が界面を動く、すなわちミスフィット転位が発生し始める膜厚を臨界膜厚と定義した [159]. このモデルでは、転位にかかる力の釣り合いから臨界膜厚を導き出している．すなわち、臨界膜厚の一般式は、

$$\sigma b h_c \cos \lambda = \frac{1}{4\pi} (K_s b_s^2 + K_e b_e^2) \ln \left( \frac{h_c}{r_0} \right), \quad (4.1)$$

と表せる. 左辺は格子不整合によってすべり面に作用する力を表す. 右辺は転位にかかる張力 (Fischer らのモデルでは, 自己応力と呼ばれる [160]) であり, 単位長さ当たりの転位エネルギーと等しい [144]. ここで,  $\sigma$  は格子不整合に起因する面内応力,  $h_c$  は臨界膜厚,  $\lambda$  はバーガスベクトルとそれをヘテロ界面に投影したベクトルの転位線に垂直な成分とのなす角を表す.  $b_s, b_e$  はそれぞれらせん転位, 刃状転位のバーガスベクトルの大きさを表す. 図 4.7 に示すように, 前者はバーガスベクトルの転位に垂直な成分, 後者は転位に平行な成分である. また,  $K_s, K_b$  は各々の転位エネルギーに対応した係数で, エネルギー係数 (energy coefficients) と呼ばれる [161].  $r_0$  は転位芯の大きさを表し, 典型的には  $b/4$  から  $b$  の値をとる [161].

このような臨界膜厚モデルは, 閃亜鉛鉱構造 (001) 面のような等方的な材料系を対象として構築されてきた. しかしながら, 本研究では 2 種類の異方性を考慮しなければならない. 1 つ目は, 対象とする窒化物半導体の最安定構造であるウルツ鉱構造の異方性である. 2 つ目は, 非極性面に特有の面内異方性である. 以下ではこれらの異方性をもとに場合分けを行い, それぞれのケースについて臨界膜厚の定式化を行う.

#### 4.4.2 等方的な結晶構造 (閃亜鉛鉱構造)

##### A. 等方的な成長面

最も単純なケースとして, まずは等方的な結晶の等方的な成長面を扱う. 例えば, 閃亜鉛鉱構造の (001) 面や (111) 面などである. このような材料系を対象にして, Matthews と Blakeslee が臨界膜厚モデルを提唱し [159], 後に Fischer らが改良を行った [160]. 本論文では, これらをそれぞれ “M-B モデル”, “Fischer” モデルと呼ぶことにする. このケースでは, 上述した  $\sigma, K_s, K_e, b_s, b_e$  は以下のように表せる,

$$\sigma = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon, \quad (4.2)$$

$$K_s = G, \quad (4.3)$$

$$K_e = \frac{G}{1-\nu}, \quad (4.4)$$

$$b_s = b \cos \alpha, \quad (4.5)$$

$$b_e = b \sin \alpha. \quad (4.6)$$

ここで,  $G$  はせん断定数,  $\nu$  はポアソン比,  $\varepsilon$  は格子不整合による面内歪,  $\alpha$  はバーガスベクトルと転位線のなす角である [144, 161]. 式 (4.1) に, 式 (4.2)–(4.6) および  $r_0 = b/e$  ( $e$ : 自然対数) を代入し, 変形すると Matthews と Blakeslee によって提唱された式になる [159],

$$h_c = \frac{b(1-\nu \cos^2 \alpha)}{8\pi\varepsilon(1+\nu) \cos \lambda} \left\{ \ln \left( \frac{h_c}{b} \right) + 1 \right\}. \quad (4.7)$$

しかしながら, Fischer らは, この式を用いると歪が大きい領域で臨界膜厚の解が存在しない

という問題を指摘した [160]. そこで Fischer らは, 自由表面のにおいては応力がゼロであるという条件を満たすように式 (4.2) を次のように変更した [160],

$$\sigma' = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \left( \varepsilon - \frac{b \cos \lambda}{2h_c} \right). \quad (4.8)$$

式 (4.1) の  $\sigma$  に式 (4.8) を代入し,  $r_0 = b$  とすると, Fischer らにより提唱された臨界膜厚の式が導出できる,

$$h_c = \frac{b \cos \lambda}{2\varepsilon} \left\{ 1 + \frac{1-\nu \cos^2 \alpha}{4\pi(1+\nu) \cos^2 \lambda} \ln \left( \frac{h_c}{b} \right) \right\}. \quad (4.9)$$

Fischer らはこの式を用いて, SiGe/Si 系で実験結果とよく一致することを実証した [160].

## B. 異方的な成長面

閃亜鉛鉱構造 (110) 面のように異方的な成長面の場合, 式 (4.7), (4.9) を適用することはできない. なぜなら, 応力  $\sigma$  を式 (4.2) のように記述することができないからである.  $\sigma$  を決定するためには, 格子緩和のメカニズムを考慮しなければならない. 異方的な成長面における  $\sigma$  の扱いは, 第 4.4.3 節 B で述べる.

### 4.4.3 異方的な結晶構造 (ウルツ鉱構造)

ここでは, 異方的な結晶構造の取り扱い方について述べる. この場合, 式 (4.2)–(4.6) のようなパラメータを表す式は, より複雑になる. ウルツ鉱構造の場合,  $c$  軸に垂直な方向と平行な方向では弾性が異なるため, バーガースベクトルを特徴的な 2 つの方向に分解する必要がある. ここで, 図 4.1 に示すように, 主すべり系における転位線の方法は  $c$  軸に垂直 (極性面・半極性面) か平行 (無極性面) のいずれかであることに着目する. すると, バーガースベクトルのらせん成分 (転位線に平行な成分) である  $b_s$  は, 異方性を考慮する必要があることが分かる. 同様に, 転位線が  $c$  軸に平行な場合 (無極性面) には, 刃状成分 (転位線に垂直な成分) である  $b_e$  は分解する必要がある. なぜなら, 転位線のまわり, つまり基底面である (0001) 面内の弾性は等方的であるからである.

転位線が  $c$  軸に垂直な場合 (極性面・半極性面), バーガースベクトルの刃状成分  $b_e$  は  $c$  軸に垂直な成分  $b_{e\perp}$  と平行な成分  $b_{e\parallel}$  に分けて考える必要がある. さらに, それぞれに対応するエネルギー係数は  $K_{e\perp}$ ,  $K_{e\parallel}$  である. したがって, 式 (4.1) は,

$$\sigma b h_c \cos \lambda = \frac{1}{4\pi} (K_s b_s^2 + K_{e\perp} b_{e\perp}^2 + K_{e\parallel} b_{e\parallel}^2) \ln \left( \frac{h_c}{r_0} \right), \quad (4.10)$$

と表せる. 異方的な結晶構造では, エネルギー係数  $K_s$ ,  $K_{e\perp}$ ,  $K_{e\parallel}$  は転位線の方法に依存する [161, 163].

### A. 等方的な成長面: 極性面 (0001)

ウルツ鉱構造の (0001) 面は等方的であり, 面内応力  $\sigma$  は以下のように記述できる [164,165],

$$\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{33}}\varepsilon. \quad (4.11)$$

ちなみに,  $G = (C_{11} - C_{12})/2$ ,  $\nu = (C_{12}C_{33} - C_{13}^2)/(C_{11}C_{33} - C_{13}^2)$  を式 (4.11) に代入すると, 式 (4.2) と同じ式になる. これは等方的な面には当てはまる.

ここで注意すべきは,  $G$  や  $\nu$  は応力を加える向きおよびそれによってもたらされる歪の向きに依存するということである. ヘテロエピタキシの場合には, 成長面内の弾性変形を考慮すべきであるため, 興味のある面方位に対して適切な定義が存在する. (0001) の場合には, 上記の定義が成り立つが, 他の面方位に対しては定義が異なる.

(0001) InGaN 単層膜の場合, 図 4.1 に示すように, 転位線は (0001) 面内に伸びていると報告されている [145]. このような状況では,  $K_s$ ,  $K_{e\perp}$ ,  $K_{e\parallel}$  は次のように表せる [161,163],

$$K_s = \sqrt{\frac{C_{44}(C_{11} - C_{22})}{2}}, \quad (4.12)$$

$$K_{e\perp} = (\sqrt{C_{11}C_{33}} + C_{13})\sqrt{\frac{C_{44}(\sqrt{C_{11}C_{33}} - C_{13})}{C_{33}(\sqrt{C_{11}C_{33}} + C_{13} + 2C_{44})}}, \quad (4.13)$$

$$K_{e\parallel} = (\sqrt{C_{11}C_{33}} + C_{13})\sqrt{\frac{C_{44}(\sqrt{C_{11}C_{33}} - C_{13})}{C_{11}(\sqrt{C_{11}C_{33}} + C_{13} + 2C_{44})}}. \quad (4.14)$$

文献 [145] によると, バーガースベクトルの各成分は,  $b_s = 0$ ,  $b_{e\perp} = a$ ,  $b_{e\parallel} = c$  である.

Holec らは, M-B モデルに基づいて (0001) InGaN/GaN ヘテロ構造の臨界膜厚を計算した. 彼らは我々と同様に結晶の異方性を考慮しているが, エネルギー係数は式 (4.12)–(4.14) のように明示されてはいない.

### B. 異方的な成長面

半極性, 無極性面は  $c$  面内のある回転軸のまわりに  $c$  軸を傾けることによって定義できる. ここでは, ヘテロ界面における異方性を記述するために, 図 4.1 に示すような新たな座標系 ( $x'y'z'$ ) を導入する.  $y'$  が回転軸であり,  $x'$  は  $c$  面内の  $y'$  に垂直な方向,  $z'$  は成長面に垂直な方向を表す. 例えば半極性 (11 $\bar{2}2$ ) の場合,  $x'$ ,  $y'$  はそれぞれ  $[\bar{1}\bar{1}23]$ ,  $[1\bar{1}00]$  方向に平行である. 一方, 半極性 (2 $\bar{2}01$ ) の場合には,  $x'$ ,  $y'$  はそれぞれ  $[\bar{1}104]$ ,  $[11\bar{2}0]$  に平行である. 異方的な格子緩和を反映するため, 面内応力  $\sigma_{x'x'}$ ,  $\sigma_{y'y'}$  は実験結果をもとに, どちらを用いるかを決定する. すなわち, 実際に格子緩和が起こる方向の  $\sigma$  を用いる.

第 4.4.2 節 A で議論したように,  $\sigma$  はポアソン比  $\nu$ , せん断定数  $G$  を用いて記述されることが多い. しかしながら, 近似を用いない限り, 半極性面や無極性面におけるこれらのパラメータ

を等方的な成長面と同様に記述することは難しい。したがって、本研究では  $\nu, G$  を用いず、文献 [131] のモデルを用いて直接  $\sigma$  を計算する。

#### 半極性 $(11\bar{2}m), (1\bar{1}0n)$

半極性面のように異方的な成長面に対して正確に臨界膜厚を計算するには、異方的な格子緩和を考慮して従来のモデルを拡張する必要がある<sup>\*1</sup>。半極性 InGaN/GaN ヘテロ構造に関しては、第 4.3 節で議論したように、格子緩和は  $x'$  方向に優先的に起こるため、 $x'$  方向の応力 (文献 [131] の  $\sigma_{x'x'}$ ) のみを用いるべきである。

式 4.10 の  $\sigma$  の代わりに  $\sigma_{x'x'}$  を用いると、M-B モデルに基づく臨界膜厚の計算式に、結晶構造の異方性と面内異方性を取り込むことができる：

$$\sigma_{x'x'} b h_c \cos \lambda = \frac{1}{4\pi} (K_s b_s^2 + K_{e\perp} b_{e\perp}^2 + K_{e\parallel} b_{e\parallel}^2) \ln \left( \frac{h_c}{r_0} \right). \quad (4.15)$$

ここで、面内応力  $\sigma_{x'x'}$  と歪  $\varepsilon_{x'x'}$ ,  $\varepsilon_{y'y'}$  の関係は以下の式で表される、

$$\sigma_{x'x'} = \frac{S'_{22}\varepsilon_{x'x'} - S'_{12}\varepsilon_{y'y'}}{S'_{11}S'_{22} - S'^2_{12}}. \quad (4.16)$$

$S'_{11}$ ,  $S'_{22}$ ,  $S'_{12}$  は、フックの法則より以下のように与えられる [166]:

$$S'_{11} = S_{11} \cos^4 \theta + S_{33} \sin^4 \theta + \frac{2S_{13} + S_{44}}{4} \sin^2 2\theta, \quad (4.17)$$

$$S'_{22} = S_{11}, \quad (4.18)$$

$$S'_{12} = S_{12} \cos^2 \theta + S_{13} \sin^2 \theta, \quad (4.19)$$

$S_{ij}$  は弾性コンプライアンス定数であり、弾性スティフネス定数  $C_{ij}$  から計算できる。また、 $\theta$  は (0001) からの回転角である。導出の詳細は、付録 A を参照されたい。式 (4.16) は、 $C_{ij}$  を用いて式 (4.11) のように表すこともできるが、 $S_{ij}$  を用いた方が式が単純である。 $\varepsilon_{x'x'}$ ,  $\varepsilon_{y'y'}$  はそれぞれ  $x'$ ,  $y'$  方向の面内歪である [131]。また、 $K_s$ ,  $K_{e\perp}$ ,  $K_{e\parallel}$  は式 (4.12)–(4.14) で与えられる。

Fischer らは、自由表面における応力がゼロになるという条件を満たすように、応力の項を変更することを提唱した [式 (4.8)]。文献 [160, 162] では等方的な SiGe/Si を扱っているが、本研究では、面内異方性を有する材料系を取り扱っているため、自由表面の影響により  $x'$  方向の歪のみ部分的に弾性緩和すると仮定する。なぜなら、転位線は  $y'$  方向に伸びているからである。再び  $\sigma_{x'x'}$  を  $\sigma$  の代わりに用い、転位芯の大きさを  $r_0 = b$  とすると、結晶構造の異方性と面内異方性の両方を考慮して拡張した Fischer モデルの臨界膜厚が導出できる：

$$\left( \sigma_{x'x'} - \frac{S'_{22} b \cos \lambda / 2 h_c}{S'_{11} S'_{22} - S'^2_{12}} \right) b h_c \cos \lambda = \frac{1}{4\pi} (K_s b_s^2 + K_{e\perp} b_{e\perp}^2 + K_{e\parallel} b_{e\parallel}^2) \ln \left( \frac{h_c}{b} \right). \quad (4.20)$$

<sup>\*1</sup> 同様の取り扱いには等方的な結晶の異方的な成長面 [閃亜鉛鉱構造 (110) など] においても重要である。



ここでは元のモデルのように応力のバランス [160] ではなく、力のバランスを扱っているが、本質的には同じである。

半極性 (11 $\bar{2}$ 2) InGa $\bar{\text{N}}$ /GaN ヘテロ構造に対しては、第 4.3 節で実証したように、転位線は [1 $\bar{1}$ 00] 方向に平行であり、バーガースベクトルは  $1/3[11\bar{2}0]$  であることが実験的に明らかになっている。したがって、表 4.1 に示したように、 $b = b_{e\perp} = a$  であり、 $\lambda$  は (11 $\bar{2}$ 2) と (0001) とのなす角 (GaN: 58.4°, InN: 58.1°) である。

半極性 (2 $\bar{2}$ 01) InGa $\bar{\text{N}}$ /GaN ヘテロ構造に対しては、転位線は [11 $\bar{2}$ 0] 方向に平行であり、バーガースベクトルは  $1/3[1\bar{2}10]$  または  $1/3[2\bar{1}10]$  と報告されている [154]。したがって、バーガースベクトルの各成分は  $b_s = a/2$ ,  $b_{e\perp} = \sqrt{3}a/2$ ,  $b_{e\parallel} = 0$  である。

### 無極性 (1 $\bar{1}$ 00)

無極性 (1 $\bar{1}$ 00) 面の場合、ほかの面方位とは異なり、ミスフィット転位は  $c$  軸に平行である。文献 [156] によると、バーガースベクトルは  $1/3[1\bar{2}10]$  または  $1/3[2\bar{1}10]$  である。したがって、 $b = b_e = a$  である。Teutonico らは、 $c$  軸と平行に伸びる、直線の転位のエネルギー係数を計算した [163]:

$$K_s = C_{44}, \quad (4.21)$$

$$K_e = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{2C_{11}}. \quad (4.22)$$

(1 $\bar{1}$ 00) InGa $\bar{\text{N}}$ /GaN ヘテロ構造では、 $y'$  方向に異方的な格子緩和が起こるため、式 (4.10) に  $\sigma_{y'y'}$  を代入する。したがって、無極性 (1 $\bar{1}$ 00) 面に対して、M-B モデルを拡張すると次の式が得られる、

$$\sigma_{y'y'} b h_c \cos \lambda = \frac{1}{4\pi} (K_s b_s^2 + K_e b_e^2) \left\{ \ln \left( \frac{h_c}{b} \right) + 1 \right\}. \quad (4.23)$$

ここで、 $\sigma_{y'y'}$  は以下のように  $\varepsilon_{y'y'}$  と  $\varepsilon_{x'x'}$  の関数で書ける:

$$\sigma_{y'y'} = \frac{S'_{11}\varepsilon_{y'y'} - S'_{12}\varepsilon_{x'x'}}{S'_{11}S'_{22} - S'_{12}^2}. \quad (4.24)$$

ここで、 $S'_{11}$ ,  $S'_{22}$ ,  $S'_{12}$  は式 (4.17)–(4.19) で与えられる。

一方、式 (4.20) と同様の取り扱いを適用すると、無極性 (1 $\bar{1}$ 00) に対して拡張した Fischer モデルは以下ようになる:

$$\left( \sigma_{y'y'} - \frac{S'_{11}b \cos \lambda / 2h_c}{S'_{11}S'_{22} - S'_{12}^2} \right) b h_c \cos \lambda = \frac{1}{4\pi} (K_s b_s^2 + K_e b_e^2) \ln \left( \frac{h_c}{b} \right). \quad (4.25)$$

### C. 様々な面方位に対する臨界膜厚の計算

前節で導出した Fischer モデルをベースとした式を用いて、極性面 (0001), 半極性面 (11 $\bar{2}$ 2), (2 $\bar{2}$ 01), 無極性 (1 $\bar{1}$ 00) GaN 上に成長した InGa $\bar{\text{N}}$  の臨界膜厚を計算した。格子定数 ( $a$ ,  $c$ ) お

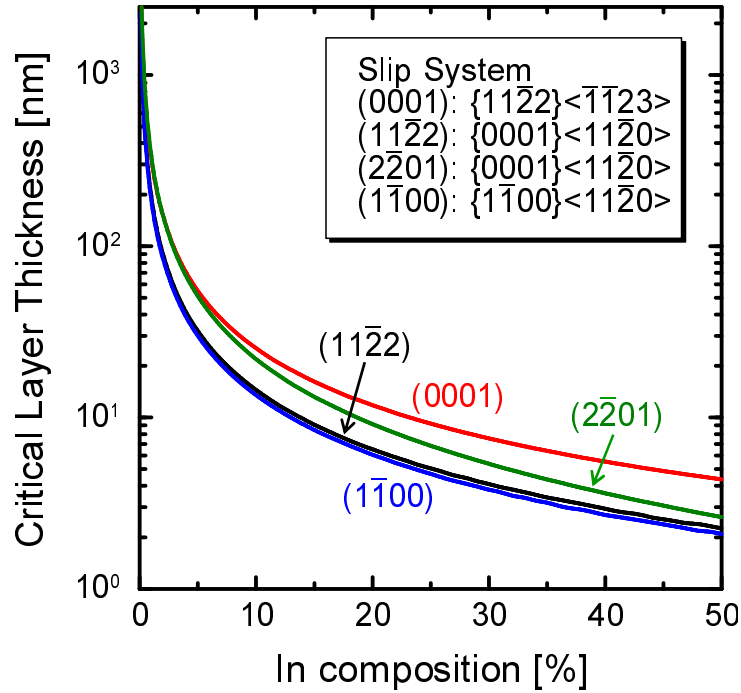


図 4.8 様々な面方位に対する InGaN の臨界膜厚の In 組成依存性.

よび弾性スティフネス定数 ( $C_{ij}$ ) は表 3.1 に示す値を用いた [58].  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  に関しては, In 組成  $x$  で線形補間した値を用いた. バーガースベクトル, エネルギー係数, 応力の方向は表 4.1 を参照されたい.

図 4.8 に示すように, 計算上は極性面 (0001) InGaN/GaN の臨界膜厚が最も大きいという計算結果になった. (0001) の場合, バーガースベクトルは  $1/3\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$  であり, その大きさ ( $\sqrt{a^2 + c^2}$ ) が他の面方位よりも比較的大きいために臨界膜厚が大きいと考えられる. 一方, 非極性面ではバーガースベクトルの大きさ ( $|1/3\langle11\bar{2}0\rangle| = a$ ) は同じである. その中で {2 $\bar{2}$ 01} InGaN/GaN の臨界膜厚が大きい. これはせん断応力が小さいためであると考えられる. {11 $\bar{2}$ 2} と {1 $\bar{1}$ 00} の臨界膜厚はほぼ同じ大きさであるが, {11 $\bar{2}$ 2} の方がわずかに大きい. したがって, 臨界膜厚の観点からは {11 $\bar{2}$ 2} や {1 $\bar{1}$ 00} よりも {2 $\bar{2}$ 01} の方が有利であり, これが世界初の緑色 LD を実現させた理由の 1 つであると考えられる.

適用可能な臨界膜厚モデル, すなわち格子緩和メカニズムは, 成長面方位, 成長条件, 貫通転位密度に依存することに注意すべきである. 後述するように, (11 $\bar{2}$ 2) InGaN/GaN ヘテロ構造に関しては拡張した Fischer モデルが実験結果とよく合う. (0001) InGaN/GaN に関しては, 実験的に求めた臨界膜厚は Fischer モデルと良く合うという報告があるが [167], 別の文献ではむしろ M-B モデルの方に合うと報告されている [164, 165]. このような乖離は, 実際の格子緩和メカニズムが計算に用いたモデルと異なることに由来すると考えられる. 例えば, (0001) GaN 基板上に成長した InGaN/GaN MQW では, InGaN/GaN 界面から転位対が発生するこ

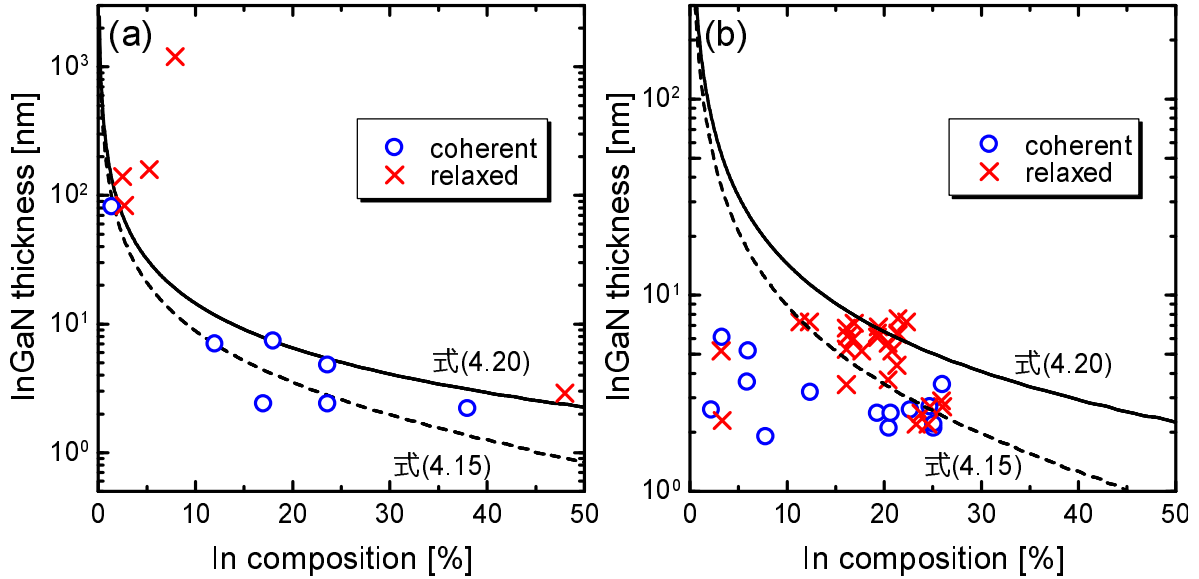


図 4.9 (a) (112̄2) InGaN 単層膜・SQW, (b) (112̄2) InGaN/GaN MQW の格子緩和を評価した結果および臨界膜厚の理論計算結果. 白抜きの円 (○), × マークはそれぞれコヒーレント成長, 格子緩和した試料を表す. 実線は式 (4.20), 破線は式 (4.15) を用いて計算した臨界膜厚である.

とによって格子緩和するという報告がある [146]. 一方で, 他の面方位ではこのような状況が起こることは限らない. また, 格子緩和の評価方法によっても結果が変わることが予想されるため, 注意を払う必要がある.

## 4.5 異方性を考慮した臨界膜厚モデルの実証

本節では, 異方性を考慮して計算した臨界膜厚と, 実験から求められる臨界膜厚との比較を行い, モデルの妥当性について検討する. 本研究では {112̄2} 面に着目しているため, (112̄2) GaN 基板上に成長した InGaN/GaN ヘテロ構造を対象とする.

### 4.5.1 (112̄2) InGaN 単層膜および SQW の臨界膜厚

図 4.9(a) に, (112̄2) InGaN 単層膜および SQW の格子緩和を評価した結果と臨界膜厚の理論計算結果を示す. 白抜きの円 (○), × マークはそれぞれコヒーレント成長, 格子緩和した試料を表す. 評価方法は第 4.3 節で説明した通りである. 実線は拡張した Fischer モデル [式 (4.20)], 破線は拡張した M-B モデル [式 (4.15)] を用いて計算した (112̄2) InGaN/GaN 単層膜の臨界膜厚を表す. 図 4.9(a) に示すように, 式 (4.20) を用いて計算した臨界膜厚は, 実験結果とよく一致することが分かった. この結果は, 文献 [160, 162] で提唱されているように, 自由表面が格子緩和に影響を及ぼしていることを示唆している.

さらに, Hsu らの実験結果によると, 膜厚が 40 nm の InGa $\bar{N}$  を (11 $\bar{2}2$ ) Ga $\bar{N}$  基板上に成長した場合, In 組成が 1% のときはコヒーレント成長したが, 4% 以上のときには格子緩和したと報告されている [168]. この結果もまた, 式 (4.20) を用いて計算した結果とよく合う.

一方で, 図 4.9(b) に示すように, (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  MQW の格子緩和は M-B と Fischer のいずれのモデルでも再現できないことが分かった. ただし, 横軸と縦軸はそれぞれ個々の InGa $\bar{N}$  QW の In 組成および膜厚である. ここで, ほとんどの試料において, 個々の QW の膜厚が臨界膜厚の理論値以下であることに着目すると, InGa $\bar{N}$  QW1 層分は臨界膜厚を超えていないが, 2 層, 3 層と積層することで歪エネルギーが蓄積し, ミスフィット転位が発生したと考えられる. したがって, 個々の QW の臨界膜厚だけでなく, MQW 全体としての臨界膜厚も考慮しなければならない.

#### 4.5.2 歪多層膜の臨界膜厚モデル

第 4.3 節で議論したように, (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  MQW の断面 TEM 観察により, たとえ個々の InGa $\bar{N}$  QW が格子緩和していなくとも, MQW 全体として格子緩和した結果, 1 層目の InGa $\bar{N}$  とその下の Ga $\bar{N}$  との界面にミスフィット転位が発生していることが明らかとなった. 同様の現象は InGaAs/GaAs MQW [169], SiGe/Si 超格子 [170, 171], InAsP/InGaAsP MQW [172] などの他材料系の歪多層膜でも確認されている.

例えば, Dunstan らは, InGaAs/GaAs MQW に関して, 全体を 1 つの膜として捉えることで理解できると述べている [169]. 図 4.10 に, In $_{0.2}$ Ga $_{0.8}$ As/GaAs MQW の断面 TEM 像を示す. この試料では, InGaAs 層の In 組成は一定だが, 膜厚は下から 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 nm となっており, 上方の InGaAs 層ほど膜厚が厚くなっている. GaAs バリア層の膜厚は 100 nm で一定である. したがって, 上方の InGaAs/GaAs 界面にミスフィット転位が発生しているのは, InGaAs 各層が 1 層分の臨界膜厚を超えたためであると考えられる. 一方, 1 層目の InGaAs と, その下の GaAs との界面のミスフィット転位は超格子全体としての臨界膜厚を超えたために発生したミスフィット転位であると考えられる.

ここで, なぜミスフィット転位が 1 層目の InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  界面に発生するのかについて考察する. そのために, MQW 構造に蓄積する歪エネルギーを考える. ミスフィット転位が図 4.11 のように任意の InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  界面に発生すると仮定する. また, このとき格子緩和した界面より上側では Ga $\bar{N}$  基板に対してフリースタANDINGになっているが, その領域内ではコヒーレントである一方で, 格子緩和した界面より下側では基板に対してコヒーレントであるとする. このような状況下では, 緩和した界面よりも下側の領域は, 上側の領域よりも大きな歪エネルギーを有している. したがって, 個々の QW が臨界膜厚を超えない限り, MQW 全体が緩和した方がエネルギー的に安定である. すなわち 1 層目の InGa $\bar{N}$  とその下の Ga $\bar{N}$  との界面にミスフィット転位が発生するのがエネルギー的に最も安定ということになる.

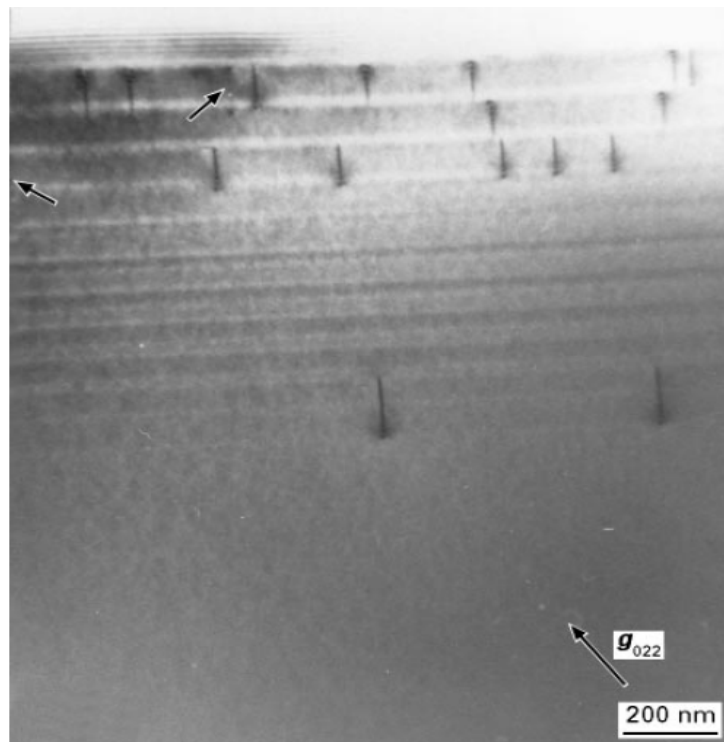


図 4.10  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$  超格子の断面 TEM 像. 上方の InGaAs 層ほど膜厚が大きくなっている [169].

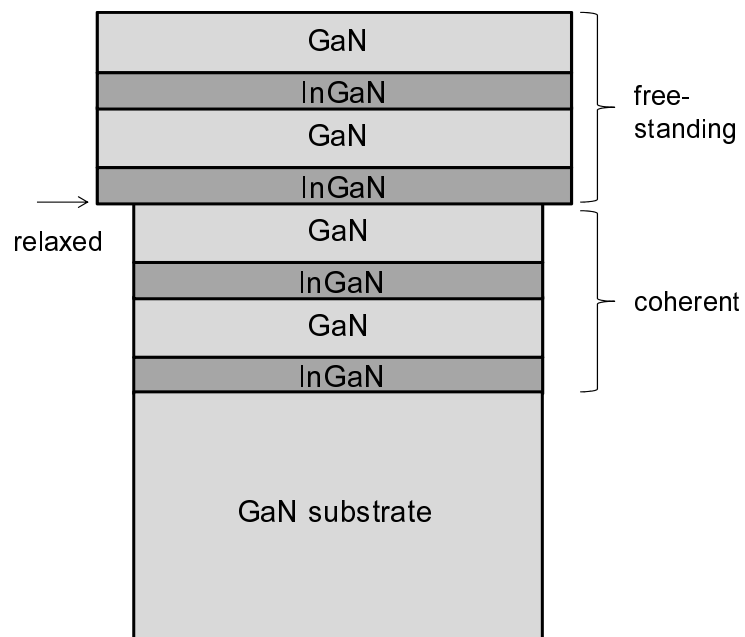


図 4.11 任意の (ここでは 3 層目の) InGaN/GaN 界面で格子緩和した MQW の模式図. 格子緩和した界面より上側の領域は GaN 基板に対してフリースタANDING, 下側の領域はコヒーレントである.

上記の議論から, InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW を InGa<sub>N</sub> 単層膜と見なしても差し支えない. ここで, MQW 全体を 1 つの層と見なすにあたって, 実効的 In 組成 ( $x_{\text{eff}}$ ) を導入する. まず, A, B という 2 種類の層から成る MQW (または超格子) を考える. このような MQW から基板を取り除いたフリースタンディングな状態では, 各層にかかる力 (=応力  $\times$  膜厚) が釣り合うように格子定数が決まり, 一方の層は圧縮応力を, もう一方の層は引っ張り応力を内包する\*2. (11 $\bar{2}2$ ) InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW の場合には,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  ( $x'$ ) 方向に優先的に格子緩和が起こるため, この方向の力の釣り合いを考えるべきである. MQW がフリースタンディングになっているとき, A, B 各層にかかる面内応力をそれぞれ  $\sigma_A^{\text{fs}}$ ,  $\sigma_B^{\text{fs}}$  とすると, A, B から成る超格子の力の釣り合いは以下のように記述できる:

$$\sigma_A^{\text{fs}} h_A + \sigma_B^{\text{fs}} h_B = 0. \quad (4.26)$$

$h_A$ ,  $h_B$  は A, B 各層の膜厚である. このような条件を満たす MQW と同じ面内格子定数を有する無歪 InGa<sub>N</sub> の In 組成を, 実効的 In 組成と定義する. この考え方は, InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW に限らず, AlGa<sub>N</sub> が含まれていてもよい. さらに言えば, クラッド層やガイド層などを含む LD などの歪多層構造にも適用可能である.

上述した議論では力の釣り合いを考えたが, 歪エネルギーを最小にする条件を考えても, 同じ格子定数が求められる. なぜなら, 結晶格子に作用する力は, 歪エネルギーを微分することで得られ, 力が釣り合う条件と, エネルギーを最小にする条件は本質的に同じだからである.

### 4.5.3 (11 $\bar{2}2$ ) InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW の臨界膜厚

図 4.12 は, 図 4.6(b) に示したのと同じ (11 $\bar{2}2$ ) InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> MQW について, エピタキシャル成長中に実効的 In 組成と合計膜厚がどのように変化するかを表したものである. 本節では, この図を使って MQW の臨界膜厚の考え方について説明する. 第 1 層目の InGa<sub>N</sub> が Ga<sub>N</sub> 基板上に成長するとき, 図 4.12 中の (i) に示すように, 実効的 In 組成は変化せずに合計膜厚のみ増加する. その次の Ga<sub>N</sub> バリア層の成長中には (ii) に示すように, 実効的 In 組成は減少し, 合計膜厚は増加する. そして MQW の層数が増えるにしたがって, MQW 全体の実効的 In 組成に漸近しつつ同様の変化を繰り返す.

図中の破線は式 (4.20) を用いて計算した (11 $\bar{2}2$ ) InGa<sub>N</sub> 単層膜の臨界膜厚である. 1 層目の InGa<sub>N</sub> は臨界膜厚以下であるが, 2 層目の InGa<sub>N</sub> の成長中に合計膜厚は MQW の臨界膜厚を超えてしまう. したがって, このような構造の場合, SQW はコヒーレントに成長可能であるが, 2 周期以上の MQW を成長すると格子緩和して 1 層目の InGa<sub>N</sub> とその下の Ga<sub>N</sub> との界面にミスフィット転位が発生することになる. このことは, 図 4.6(a), 4.6(b) に示した実

\*2 厳密には, “力=応力  $\times$  面積” であるため, 両辺で次元が合わないことになるが, “面積=膜厚  $\times$  結晶の奥行き” の長さ” であり, 奥行きは A, B で共通であるため, “力=応力  $\times$  膜厚” としても議論に差し支えは無い.

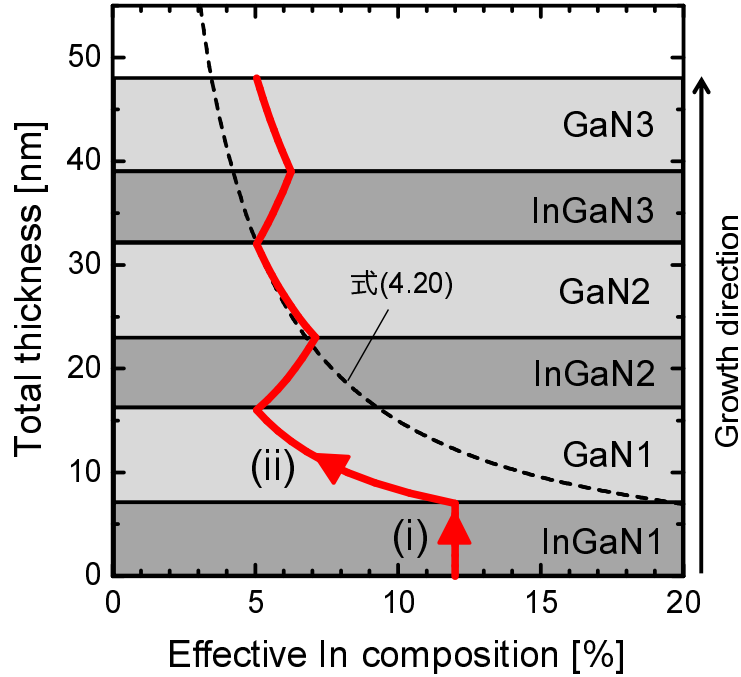


図 4.12 InGaN/GaN MQW の臨界膜厚の考え方. 破線は式 (4.20) を用いて計算した臨界膜厚を表す.

験結果と整合する. つまり, 成長中のある段階で MQW の合計膜厚が臨界膜厚を超えるとミスフィット転位が発生すると予測できる.

我々のモデルを実証するため, (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/GaN MQW の格子緩和を実験的に評価した結果を図 4.13 に示す. ただし, ここでは横軸を実効的 In 組成, 縦軸を合計膜厚としている. このように, MQW 全体を単層膜と見なして図 4.9(b) をプロットし直した結果, 異方性を考慮した Fischer モデル [式 (4.20)] を用いて計算した臨界膜厚とよく一致することが分かった. このことは, 我々のモデルが (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/GaN MQW の臨界膜厚の計算に適用可能であることを示している. 以上の結果から, ミスフィット転位の無い高品質な MQW を作製するためには, 個々の QW の膜厚が臨界膜厚以下でなければならないことは言うまでもないが, MQW の合計膜厚が実効的 In 組成で決まる臨界膜厚を超えてはならないということが明らかになった.

本研究では (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/GaN MQW に関する実験結果のみを示したが, このような考え方は窒化物半導体の (11 $\bar{2}2$ ) 以外の面方位のみならず, 他材料系にも適用可能である.

さらに, LD 構造のように, 圧縮および引っ張り応力を有する層を複数含むような構造に対しても, 我々のモデルを適用可能であると考えられる. 式 (4.26) は, より一般には次のように書ける,

$$\sum_i \sigma_i^{\text{fs}} h_i = 0. \quad (4.27)$$

ここで,  $\sigma_i$ ,  $h_i$  はそれぞれ第  $i$  層の応力, 膜厚を表す. このような考えに基づいて, 第 5 章では

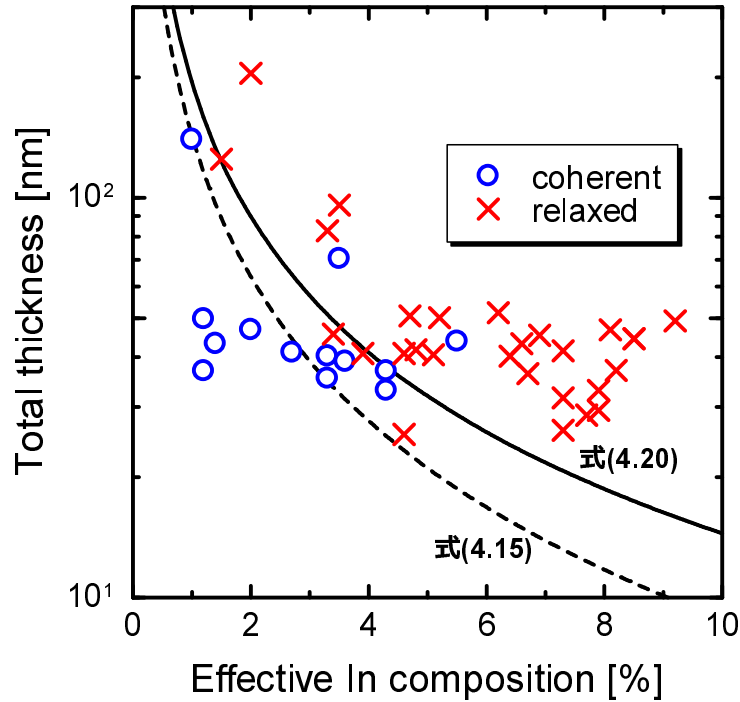


図 4.13 (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  MQW の格子緩和を評価した結果. 横軸は実効的 In 組成, 縦軸は MQW の合計膜厚である. 白抜き丸 (○), × マークはそれぞれコヒーレント, 格子緩和を表す. 実線は式 (4.20), 破線は式 (4.15) を用いて計算した (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$  単層膜の臨界膜厚を表す.

InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$  超格子を, 第 6 章では LD 構造を適切に設計し, (11 $\bar{2}2$ ) Ga $\bar{N}$  基板上にコヒーレント成長させることを試みる.

#### 4.5.4 内部量子効率の比較

ミスフィット転位は非輻射再結合中心として働くと考えられるため, コヒーレント成長した場合と格子緩和した場合の IQE を統計的に比較する. 測定系は図 3.9 と同じであり (ただし偏光子は使わない), IQE の定義は, 前章の式 3.5 と同じである. 図 4.14 に, (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$  QW がコヒーレント成長した場合 (○) と格子緩和した場合 (×) の IQE の発光波長依存性を示す. コヒーレント成長した試料の方が IQE が高い傾向にあることが分かった. したがって, MD は非輻射再結合中心として働いていることが示唆されたため, LD 作製の際には発生しないように注意して成長を行う必要がある. また, コヒーレント成長した場合でも, 長波長になるにしたがって IQE が低下する傾向が見られる. このことは, ミスフィット転位が発生しなくとも, In 組成が大きくなるにつれて内部電界の増大による輻射再結合確率の低下, または点欠陥などの非輻射再結合中心の増加を示唆している. したがって, 長波長領域における IQE 向上のためには, 前者に対しては構造の最適化, 後者に対しては, 点欠陥の発生を抑制する方法, 例えばより



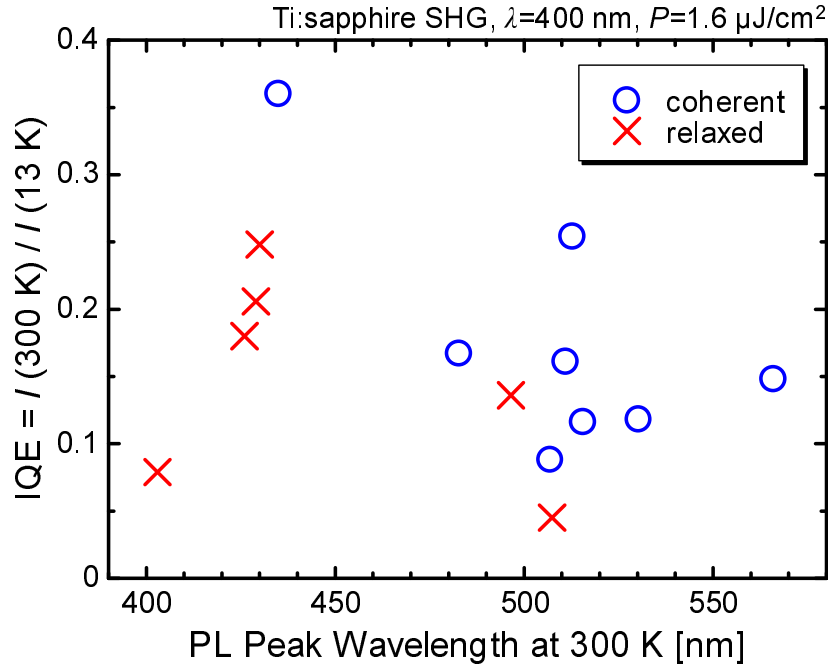


図 4.14 (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{\text{N}}$  QW がコヒーレント成長した場合 (o) と格子緩和した場合 (x) の IQE の発光波長依存性の比較.

高温で成長できる条件の探索などが必要となる.

## 4.6 本章のまとめ

本章では、非極性面上ヘテロ構造の臨界膜厚について、理論と実験の両面から検討を行った。まずは、(11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{\text{N}}$  QW に対して格子緩和の評価を行った。これまでに報告されているように、 $c$  面上のすべりによりミスフィット転位が発生し、その結果として結晶格子が  $[1\bar{1}00]$  軸回りに傾くことを確認した。次に、結晶の異方性と非極性面の面内異方性を考慮した臨界膜厚モデルを構築することで、窒化物半導体の様々な面方位に対して臨界膜厚を計算することが可能になった。そして、我々のモデルは (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{\text{N}}$  単層膜および SQW の実験結果をよく説明できることが分かった。一方、MQW に関しては個々の InGa $\bar{\text{N}}$  QW の In 組成および膜厚に着目する限りは我々のモデルと実験結果が一致しなかった。そこで、MQW 全体を実効的 In 組成と合計膜厚で特徴づけられる 1 つの単層膜とみなすことで、我々のモデルとよく一致することが分かった。また、格子緩和してミスフィット転位が発生すると IQE が低下するため、我々のモデルは高品質な InGa $\bar{\text{N}}$  QW を作製するのに役立つことが分かった。

さらに、我々のモデルは LD 構造のような複雑な多層膜構造にも適用可能であると考えられるため、汎用性が高い。次章以降では、我々のモデルに基づいて歪多層構造の設計及び作製を試みる。

## 第 5 章

# 半極性 (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上への LD 構造の設計と作製

### 5.1 はじめに

第 4 章では, (11 $\bar{2}$ 2) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  MQW 全体を 1 つの InGa $\bar{N}$  単層膜と見なすことによって MQW の臨界膜厚をうまく説明できることを見出した. そこで, 本章ではこの理論を LD 構造にも適用し, コヒーレント成長可能な構造を設計する. また, LD 構造の設計においては, その他にもキャリア輸送や光閉じ込めといった要素も重要である. これらについては, デバイスシミュレータ SiLENSe を用いて最適な構造を探った. これらの要素を総合的に加味して最適な LD 構造を設計し, 緑色 LD の実現を目指す.

### 5.2 LD の構成要素の設計および作製

LD 全体の設計について述べる前に, LD を構成する活性層, 光ガイド層, 電子ブロック層の設計指針とその作製結果について述べる.

#### 5.2.1 InGa $\bar{N}$ QW 活性層

InGa $\bar{N}$  QW を設計するにあたっては, 第一に臨界膜厚を超えないようにしなければならない. その範囲内で, 所望の発光波長を得られるように構造を設計する.

まずは Schrödinger 方程式を解くことで (11 $\bar{2}$ 2) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  QW の In 組成と井戸幅に対する発光波長を計算した. 計算にあたっては, QW 内部の電界を考慮した. その結果を図 5.1 に示す. また, 同図には, 異方性を考慮した Fischer モデルを用いて計算した臨界膜厚を破線で示した.

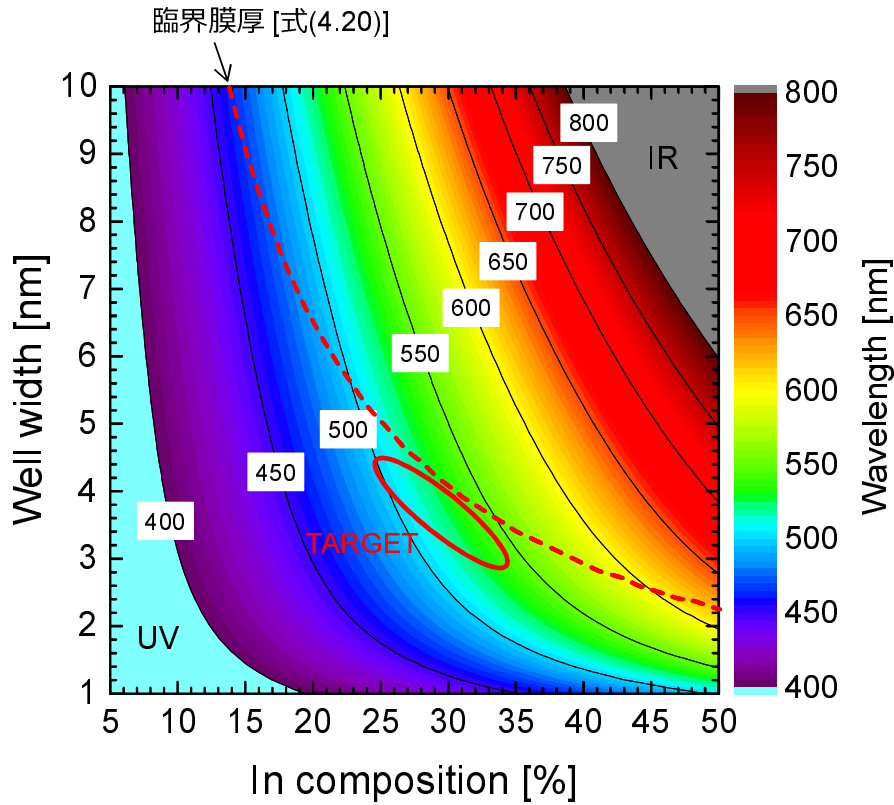


図 5.1 (11 $\bar{2}$ 2) InGaN QW の In 組成と井戸幅に対する発光波長. 破線は異方性を考慮した Fischer モデルを用いて計算した臨界膜厚を表す.

高品質な QW を作製するためには、膜厚を図中の破線よりも下の領域にしないといけない。MQW の場合には、これに加えて障壁層の膜厚にも注意を払い、全体として臨界膜厚を超えないようにしなければならない。この制約のもとで、光閉じ込め係数を大きくするという観点からは、なるべく膜厚が厚い方が好ましい。さらに、井戸幅を厚くすると、量子閉じ込めエネルギーの低下と、量子閉じ込めシュタルク効果により発光波長はレッドシフトするため、In 組成は少なくて済む。したがって、同一波長で発光させる場合にもより高温で成長できるため、結晶品質の点でも有利である。

極性面の場合には、井戸幅を厚くすると内部電界の影響により輻射再結合確率が低下してしまうため、あまり厚くすることができない。典型的には 3 nm 以下の QW が用いられる。これに対して、非極性面の場合には井戸幅の設計自由度が高いのがメリットの 1 つであると言える。以上の議論を図 5.1 に照らし合わせて考えると、緑色領域 (500–550 nm) で発光させるためには、赤丸で囲んだ領域が適していると考えられる。

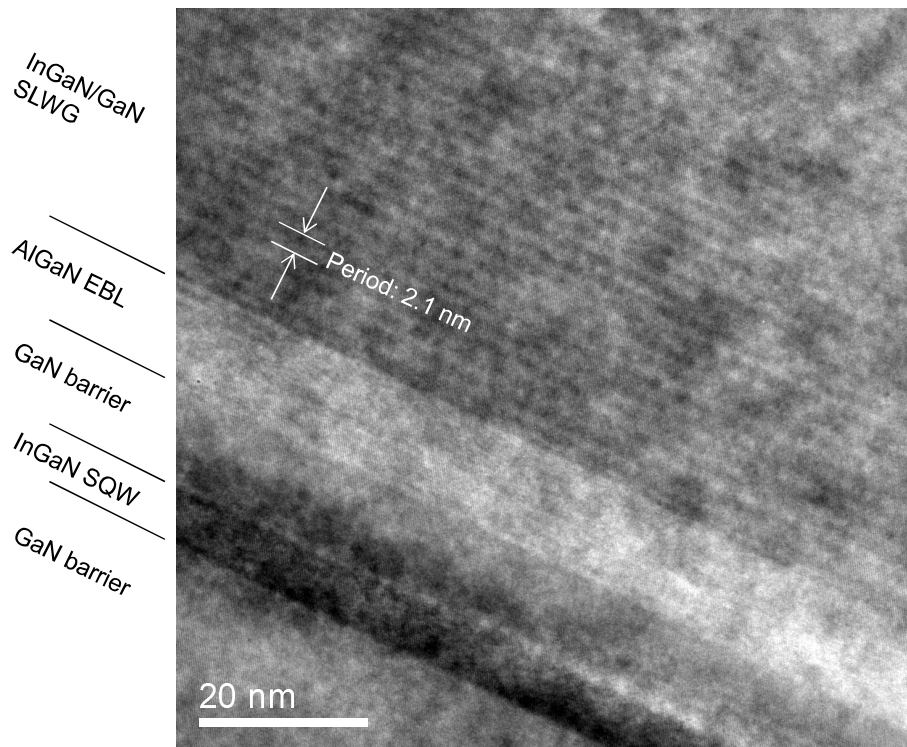


図 5.2 InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  SLWG を含む (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上 LD 構造の断面 HR-TEM 像.

### 5.2.2 InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$ 超格子ガイド層 (SLWG)

光ガイド層には, InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  超格子光ガイド層 (Superlattice Waveguide: SLWG) を用いる. InGa $\bar{N}$  単層膜でなく超格子を用いるのは, InGa $\bar{N}$  と Ga $\bar{N}$  の膜厚比によって平均 In 組成を変化させられるため, 組成の制御が比較的容易だからである. また, 超格子構造にすることで屈折率が増加するという報告もある [173, 174]. また, InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  SL の上に InGa $\bar{N}$  QW を成長すると, 発光強度が増大するという報告もあり [175, 176], レーザ発振の閾値低減にも寄与し得ると考えた. 図 5.2 に, SLWG を含む (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上 LD 構造の断面高分解 (High Resolution: HR)-TEM 像を示す. 設計した構造は, In $_{0.04}$ Ga $_{0.96}$ N 1 nm, Ga $\bar{N}$  1 nm であり, 平均 In 組成が 2% となるようにした. 断面 TEM 像から長周期を見積もると 2.1 nm であり, ほぼ設計通りであった. 第 4 章で構築したモデルによる計算結果では, この構造の臨界膜厚は 89 nm である.

### 5.2.3 AlGa $\bar{N}$ 電子ブロック層 (EBL)

SiLENSe によるデバイスシミュレーションの結果, EBL の有無は電流輸送特性にさほど大きな影響を与えないことが分かった. 図 5.3 に, EBL の構造を変化させたときのモード利得

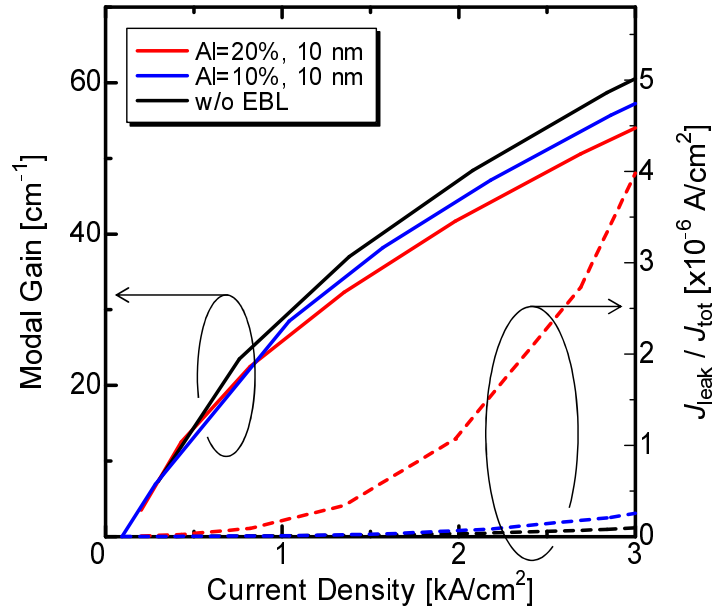


図 5.3 デバイスシミュレータ SiLENSe によって計算したモード利得, 漏れ電流密度の注入電流密度依存性に対する EBL の構造が与える影響. Al 組成: 20%, 10 nm, Al 組成: 10%, 10 nm, EBL なしの 3 通りのについて比較した.

と漏れ電流  $J_{leak}$  の注入電流密度  $J_{tot}$  依存性を示す. 構造はクラッド層が  $\text{Al}_{0.035}\text{Ga}_{0.965}\text{N}$ : 500 nm, ガイド層が  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ : 70 nm, 活性層が  $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}$  SQW である. EBL 無し, EBL の Al 組成が 10%, 20% の場合でモード利得を比較するとほぼ同じであり, むしろ EBL 無しの方がモード利得がわずかに大きい. 活性層付近に AlGaIn 層があると光閉じ込め係数が低下するため, これは光閉じ込めの寄与によると考えられる. また, 漏れ電流に関してはいずれの構造でも無視できるオーダーであった.

一方, SLWG, QW と圧縮応力を受ける層が続いた後であるため, 応力補償の観点からは AlGaIn 層がある方が好ましい. そこで, AlGaIn EBL の設計思想としては, LD 構造を (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上にコヒーレントに成長できるように力のバランスをとることに重点を置いた.

図 5.2 には AlGaIn EBL も含まれており, 良好なヘテロ界面平坦性を確認できる. このときの Al 組成は約 15% である. 一方, Al 組成が多すぎると LD 構造の品質が劇的に悪化してしまうため, Al 組成は 15–20% 程度が適切であると考えられる. Al 組成が 15% のとき, 理論計算により見積もった臨界膜厚は 30.1 nm である.

#### 5.2.4 AlGaIn クラッド層

$n$  型層には  $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$  クラッドを用いた. 臨界膜厚は 289 nm である. 一方,  $p$  型層は AlGaIn/GaN 超格子 (SL) とすることでホール密度の向上を期待した [177]. 図 5.4 に (11 $\bar{2}$ 2)

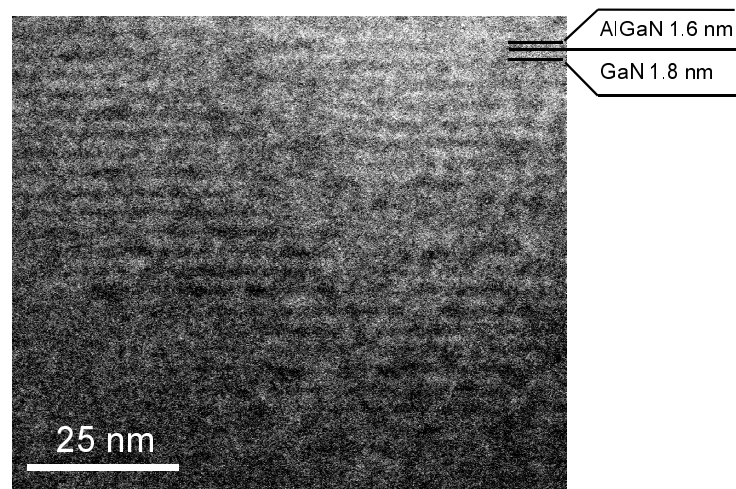


図 5.4 (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した AlGaIn/GaN 超格子の断面 TEM 像.

GaN 基板上に成長した AlGaIn/GaN 超格子の断面 TEM 像を示す. AlGaIn, GaN の設計膜厚はいずれも 2 nm である. ほぼ設計通りの膜厚で周期構造ができており, 界面は平坦である.

一方で, オーミック電極を形成するための条件が得られておらず, 電気特性を測定することが困難な状況にあるため, 期待するような効果が表れているかどうかは不明である. 今後, オーミック電極の形成技術が確立され, SL の効果が実証されることが期待される.

### 5.2.5 $p$ 型 (Al)GaIn 層の成長温度

$p$  型 AlGaIn クラッド層および  $p$  型 GaIn コンタクト層の成長温度は LD 構造を作製する上で重要なパラメータの 1 つである. なぜなら, 温度が高すぎると InGaIn QW が蒸発し, 温度が低すぎると, 意図しない不純物の混入による電気特性の悪化が懸念される.

図 5.5(a) に, InGaIn QW が蒸発してしまった試料の写真を示す. 領域 B が透明であるのに対し, 領域 A は茶色くなっている. 領域 A, B の境界付近の蛍光顕微鏡像を図 5.5(b) に示す. 領域 B では QW の緑色発光が見られるのに対し, 領域 A では QW の発光は見られなかった. 図 5.5(c) に, 領域 A の断面 SEM 像を示す. QW 層の矢印で示した場所において InGaIn が蒸発した跡と思われる穴が空いているのが分かる. このような試料では,  $p$  型 (Al)GaIn 層の成長温度が高すぎると考えられる.

InGaIn QW の蒸発が  $p$  型層の成長中に起こっていることを確認するため, 同一の成長条件で, QW までで成長を止めた試料を作製した. そのときの成長温度プロファイルおよび蛍光像をそれぞれ図 5.6(a), (b) に示す. 均一な緑色発光が観察され, QW の成長時点では蒸発していないことが分かった.

図 5.5 および図 5.6(b) に示した試料では, (11 $\bar{2}2$ ) GaN ホモエピタキシの最適温度である 950 °C で  $p$  型層を成長したが, QW が蒸発してしまっており, 温度が高すぎることが分かった

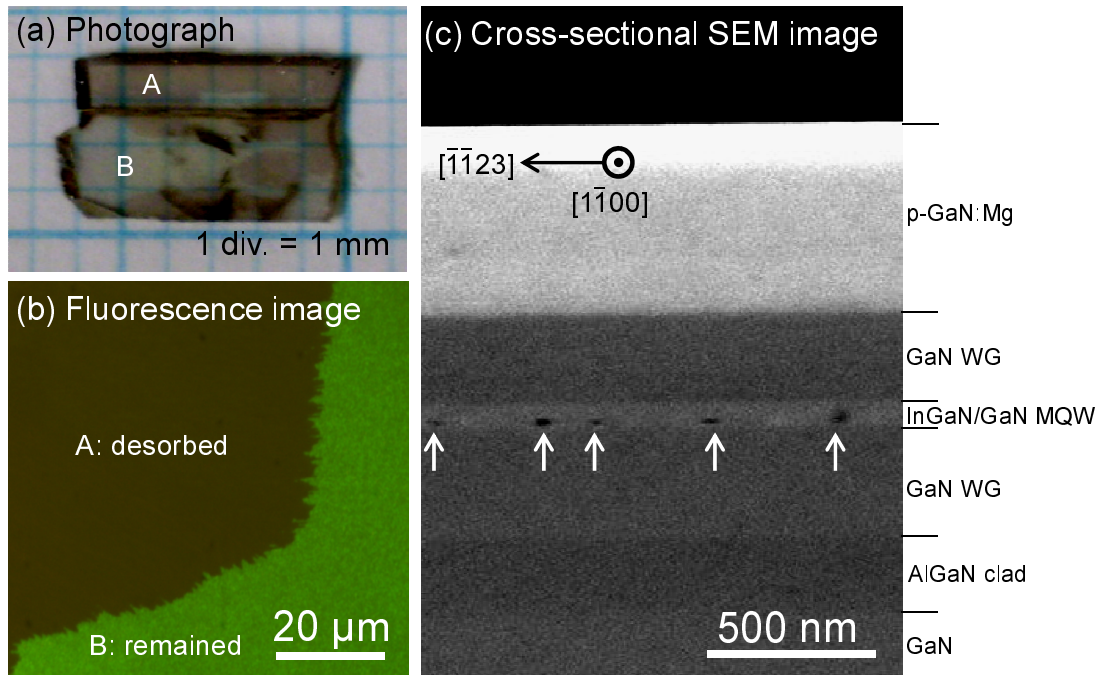


図 5.5 QW が蒸発した LD 構造の (a) 写真, (b) 蛍光顕微鏡像, (c) 断面 SEM 像. QW が蒸発した領域を A, 蒸発していない領域を B で示す.

ため、温度をやや下げて成長することにした。そこで  $p$  型層の成長温度を 925 °C に下げて成長したところ、図 5.6(d) に示すように均一な緑色発光が観測され、InGaIn QW の蒸発は観察されなかった。

傾向としては In 組成の多い試料ではより低い温度で蒸発が起こることが分かっているため、In リッチな領域が優先的に蒸発することで、断面 SEM 像で示したような穴が空くのだと考えられる。本研究ではオーミック電極の形成ができなかったために、電気特性の評価を行うことはできていないが、ホール密度も考慮すると、InGaIn QW が蒸発しない温度範囲の中でのなるべく高い温度で成長するのが望ましいと考えられる。

### 5.3 AlGaIn クラッド層を用いた LD 構造の設計

ここまでは LD 構造の各層の設計指針について述べてきたが、ここからは LD 構造全体の設計について述べる。図 5.7 に構造の一例と、それに対する実効的歪の変化を示す。図 5.7(b) では、(a) に示した構造の成長が進むにつれて LD 構造 A の実効的歪および合計膜厚がどのように変化するかを示している。構造 A では、クラッド層は  $p, n$  両側とも  $\text{Al}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ : 500 nm, ガイド層は  $p, n$  両側とも  $\text{In}_{0.04}\text{Ga}_{0.96}\text{N}$ : 70 nm, 活性層は  $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}$ : 3 nm/GaN: 10 nm 3 周期 MQW, EBL は  $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ : 10 nm である。 $n$  型 AlGaIn クラッド層の成長時点で既に合計膜厚が臨界膜厚を超えており、格子緩和することが予想できる。



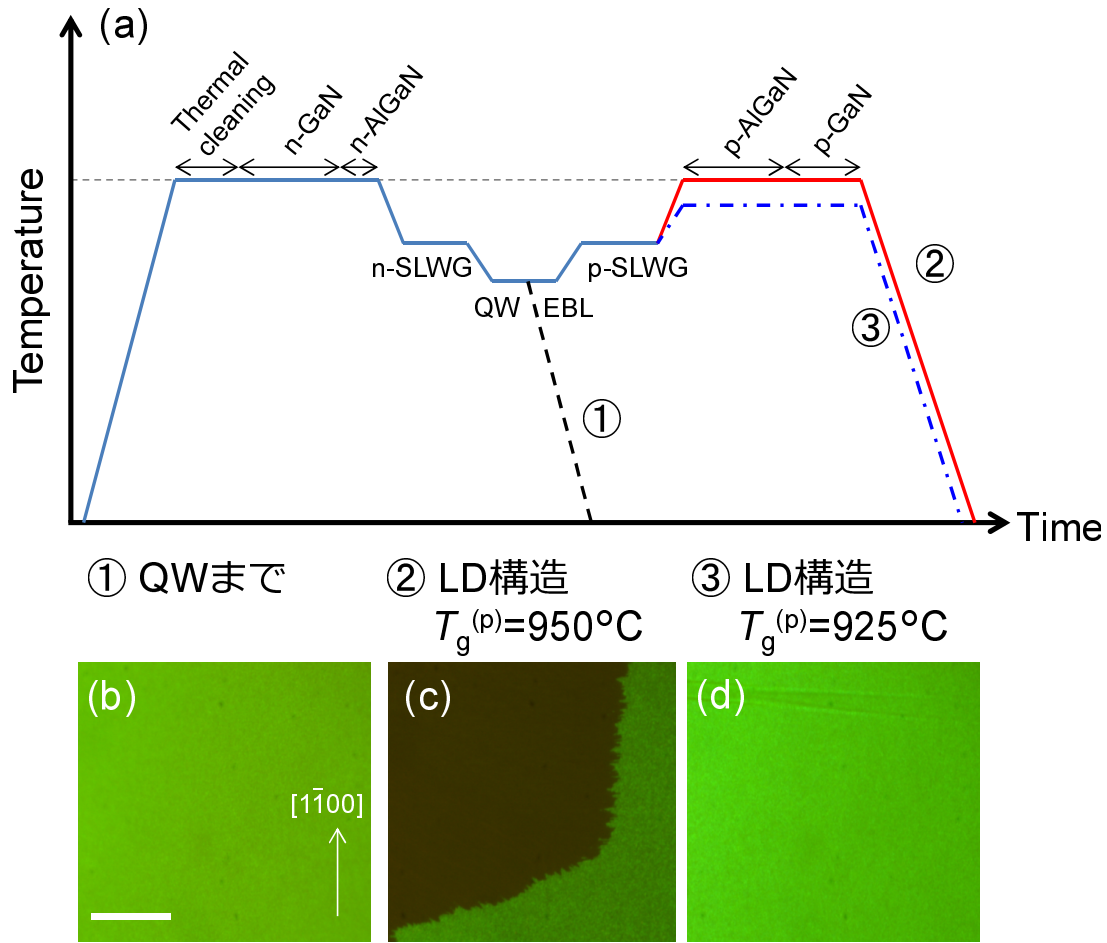


図 5.6 (a) LD 構造成長時の温度プロファイル, (b) QW まで成長した試料,  $p$  型層を (c) 950 °C, (d) 925 °C で成長した LD 構造の蛍光像. スケールバーは 20  $\mu\text{m}$  を表す.

そこで、臨界膜厚を超えないように最適化を行うと、図 5.7(c) のような構造 B になる。構造 B では、クラッド層は  $p, n$  両側とも  $\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ : 280 nm, ガイド層は  $p, n$  両側とも  $\text{In}_{0.02}\text{Ga}_{0.98}\text{N}$ : 80 nm, 活性層は  $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ : 5 nm/GaN: 10 nm SQW, EBL は  $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ : 10 nm とした。図 5.7(d) に示すように、合計膜厚が常に臨界膜厚以下に収まっているため、コヒーレントに成長させることができる。

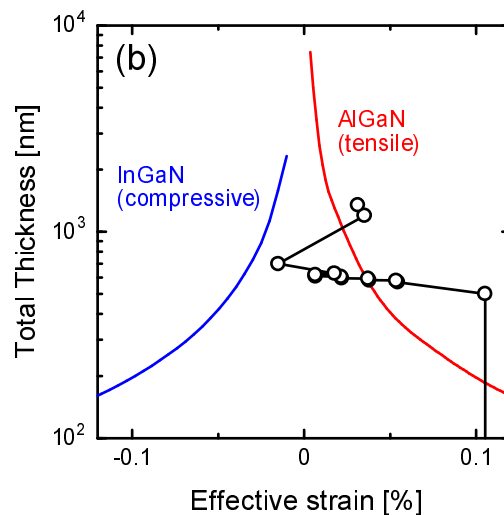
## 5.4 MOVPE によるレーザ構造の作製とフォトポンピング

本節では、MOVPE によりレーザ構造を作製し、その構造評価ならびにフォトポンピング (光励起) によるレーザ発振を試みた結果について述べる。



(a)

$p$ -GaN (150 nm)
$p$ -Al <sub>0.03</sub> Ga <sub>0.97</sub> N clad (500 nm)
$p$ -In <sub>0.04</sub> Ga <sub>0.96</sub> N WG (70 nm)
$p$ -Al <sub>0.20</sub> Ga <sub>0.80</sub> N EBL (10 nm)
GaN Barrier (10 nm)
In <sub>0.3</sub> Ga <sub>0.7</sub> N/GaN 3QW
$n$ -In <sub>0.04</sub> Ga <sub>0.96</sub> N WG (70 nm)
$n$ -Al <sub>0.03</sub> Ga <sub>0.97</sub> N clad (500 nm)
$n$ -GaN (2 $\mu$ m)
(11 $\bar{2}2$ ) GaN sub.



(c)

$p$ -GaN (150 nm)
$p$ -Al <sub>0.02</sub> Ga <sub>0.98</sub> N clad (280 nm)
undoped In <sub>0.02</sub> Ga <sub>0.98</sub> N WG (80 nm)
$p$ -Al <sub>0.20</sub> Ga <sub>0.80</sub> N EBL (10 nm)
GaN Barrier (10 nm)
In <sub>0.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> N SQW (5 nm)
GaN Barrier (10 nm)
undoped In <sub>0.02</sub> Ga <sub>0.98</sub> N WG (80 nm)
$n$ -Al <sub>0.02</sub> Ga <sub>0.98</sub> N (280 nm)
$n$ -GaN (2 $\mu$ m)
(11 $\bar{2}2$ ) GaN sub.

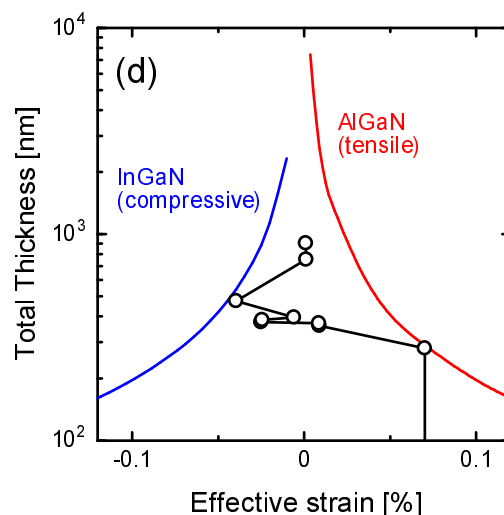


図 5.7 (a) (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上 LD 構造 A の模式図と (b) 臨界膜厚モデルによる解析. (b) の実線は異方性を考慮した Fischer モデルに基づいて計算した (11 $\bar{2}2$ ) InGaN および AlGaN の臨界膜厚を表す. (c) LD 構造 B の模式図と (d) 臨界膜厚モデルによる解析.

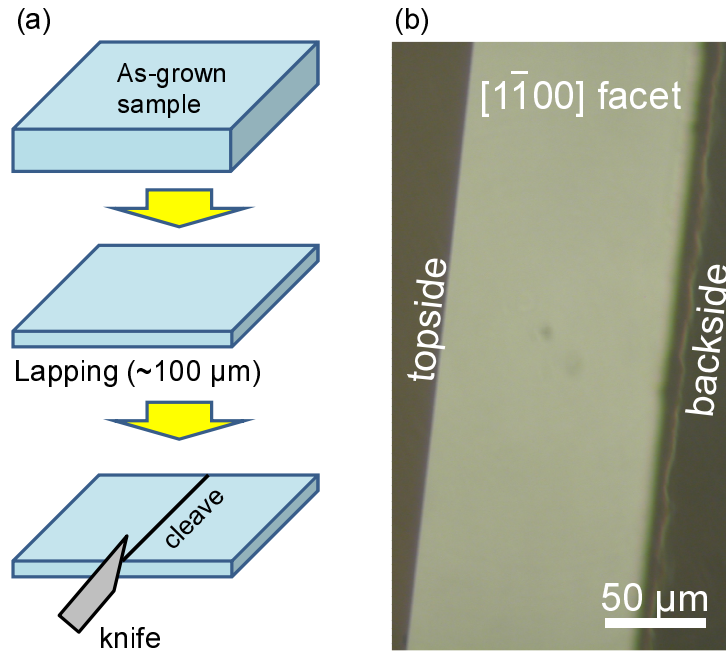


図 5.8 (a) 劈開による  $[1\bar{1}00]$  キャビティの作製方法, (b)  $\{1\bar{1}00\}$  劈開面のノマルスキ顕微鏡像.

#### 5.4.1 フォトポンピングの実験系

実験結果について述べる前に, フォトポンピングの実験系 (キャビティの作製方法, 光学系, 励起に用いたレーザの特性) について詳しく説明する.

##### キャビティの作製方法

キャビティの作製方法について説明する.  $[1\bar{1}00]$  方向のキャビティは劈開により作製した. その方法の概略を図 5.8(a) に示す. 成長後の試料に対して基板の裏面からラッピング (研磨) を行い, 約  $100\ \mu\text{m}$  の厚さまで薄くする. その後, 基板の裏面にダイヤモンドスクライバを用いて  $[\bar{1}\bar{1}23]$  に平行にけがき線を形成し, その上からナイフで力を加えることで  $(1\bar{1}00)$  に沿って劈開される. このような手順で作製した劈開端面のノマルスキ顕微鏡像を図 5.8(b) に示す. 劈開がうまくいかないと端面に段差ができて散乱の要因となるが, 本研究では極めて平坦な端面を得ることができている.

##### $[\bar{1}\bar{1}23]$ 方向キャビティ

$[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のキャビティを作製する際には, ドライエッチングによってミラーを形成した. 作製プロセスを図 5.9(a) に示す. 詳細は以下のとおりである.

1.  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板の上にヘキサメチルジシラザン (Hexamethyldisilazane: HMDS), リフ

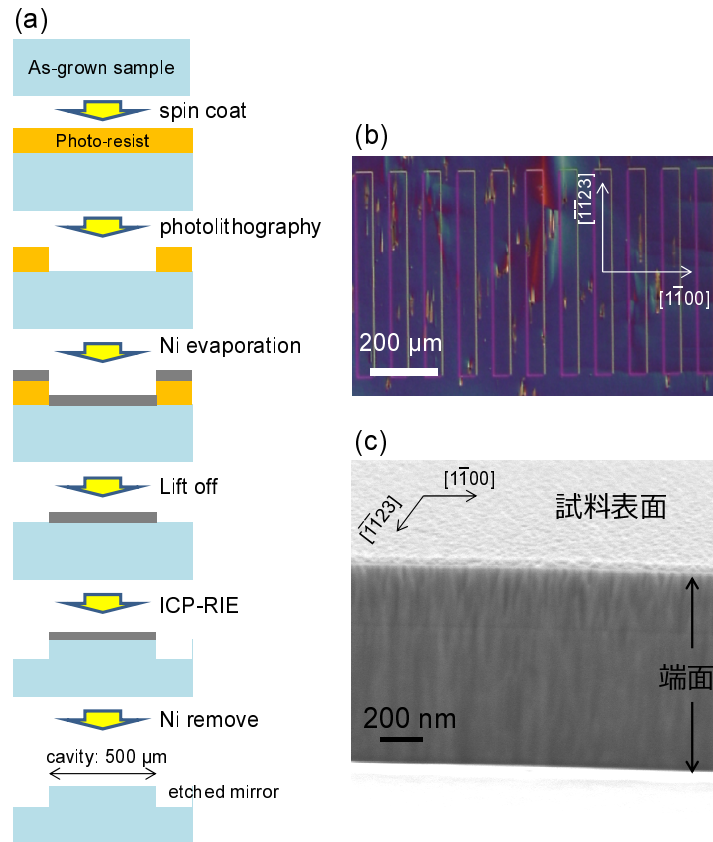


図 5.9 (a) ドライエッチングによる  $[1\bar{1}23]$  キャビティの作製方法, (b) 作製したキャビティの表面から観察したノマルスキ顕微鏡像, (c) ドライエッチングにより作製したミラーの鳥瞰 SEM 像.

トオフレジスト (LOR), フォトレジスト (S1813) を, この順にスピンコートにより塗布する.

2. フトリソグラフィ (露光・現像) によりレジストのパターニングを行う.
3. Ni(100-200 nm) を蒸着する.
4. Microchem 社製 Remover PG を用いて Ni をリフトオフする.
5. 反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) を行う. 用いたガスは  $\text{Cl}_2$  であり, 供給流量は 50 sccm とする. また, エッチング時の圧力を 0.6 Pa, バイアス電力を 300 W, ICP 電力を 400 W とする. この条件は, 当研究室で (0001) GaN の側壁を垂直に加工するために最適化されたものであり, エッチングレートは 0.75  $\mu\text{m}/\text{min}$  である.
6. 希硝酸 (10 wt%) に室温で 1 分間浸漬し, Ni を除去する.

このようにして作製したキャビティの表面から観察したノマルスキ顕微鏡像を図 5.9(b) に示す. 長方形のキャビティが周期的に並んでいる様子が見られる. また, 少なくともこのスケールでは端面の揺らぎは見えない. また, ミラー端面の鳥瞰 SEM 像を図 5.9(c) に示す. 劈

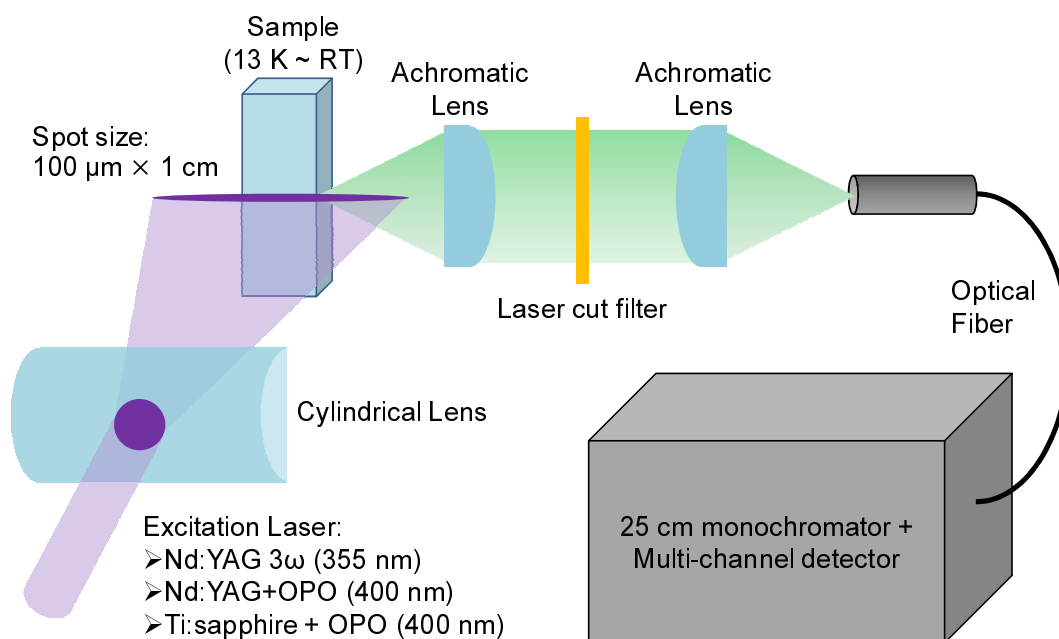


図 5.10 フォトポンピング実験に用いた光学系の概略図.

開面には劣るが、比較的平坦な端面が得られている。以降の実験では、これらの手法により作製したキャビティを用いた。

### 光学系

実験に用いた光学系の概要を図 5.10 に示す。励起レーザをシリンドリカルレンズにて試料表面に短冊状に集光し、キャビティ全体を励起する。試料からの発光はアクロマティックレンズを用いてコリメートおよび集光し、光ファイバを通して分光器に導く。励起レーザ光をカットするため、レンズの間に適切なカットオフ波長のフィルタを置いた。検出には基本的に 25 cm 分光器とマルチチャネルディテクタを組み合わせ用いた。

試料温度は 13.5 K または室温とし、13.5 K で測定する際にはクライオスタットを用いて試料を冷却した。

### 励起レーザ

試料の励起には 3 種類のレーザを用いた。それぞれの特性を表 5.1 に示す。基本的には YAG レーザおよび光パラメトリック共振器 (Optical Parametric Oscillator: OPO) を組み合わせて用い、選択励起か非選択励起のどちらを目的とするかによって波長を使い分けたが、YAG レーザの故障により使用できなかった期間に行った実験に限り、Ti:sapphire レーザ再生増幅器 + OPO を励起光として用いた。

表 5.1 励起レーザーの特性.

	Nd:YAG レーザ 3 倍高調波	Nd:YAG レーザ +OPO	Ti:sapphire レーザ再生増幅器 +OPO
励起タイプ	非選択励起	選択励起	選択励起
波長	355 nm	400 nm	400 nm
パルス幅	5 ns	5 ns	1.5 ps
繰り返し周波数	10 Hz	10 Hz	1 kHz

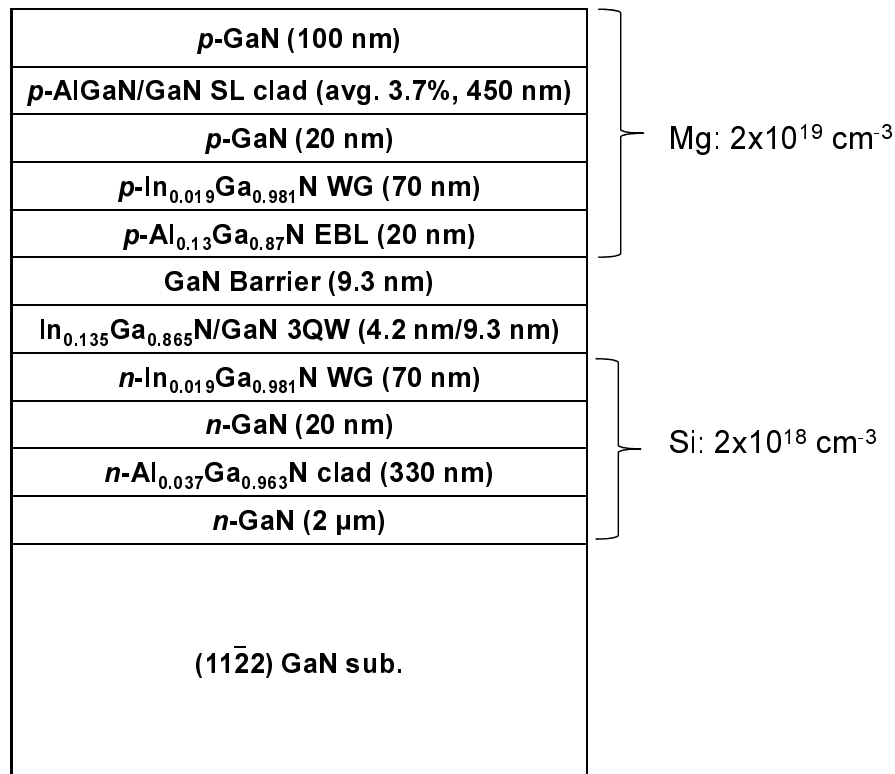


図 5.11 青緑色発光 LD の構造概略図.

### 5.4.2 青緑色発光 LD 構造

#### 構造評価

(11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上にエピタキシャル成長した青緑色発光 LD の構造概略図を図 5.11 に示す. 活性層は InGaIn/GaN 3 周期 MQW であり, その両側に InGaIn ガイド層 (WG), AlGaIn クラッド層を積層している. この試料は研究初期に作製されたものであるため, 構造について十分に検討がなされておらず, コヒーレント成長可能な範囲には収まっていない. また, *n* 型層には Si, *p* 型層には Mg がドーピングされている.

この試料に対して XRD 測定による構造の解析と室温 PL 測定を行った. 図 5.12(a) に示すように, 配置 M における対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルでは InGaIn ガイ

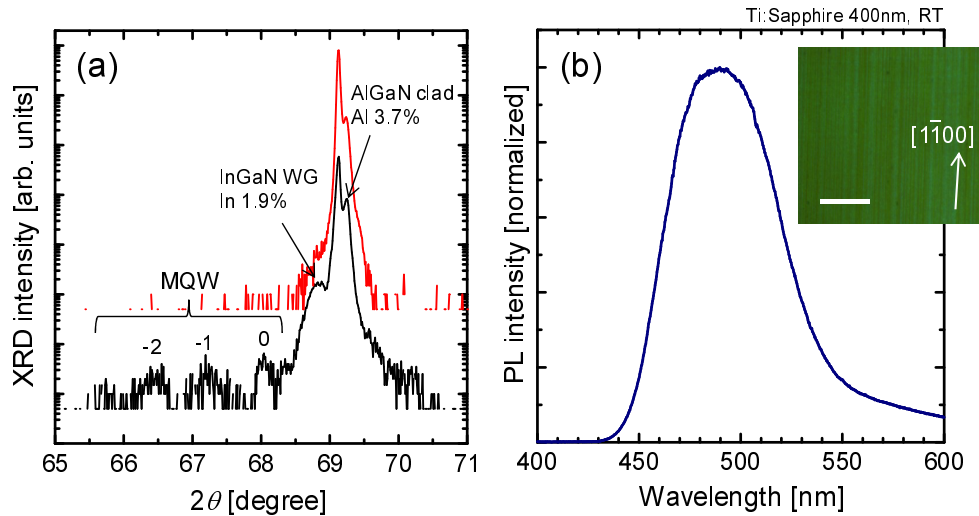


図 5.12 MOVPE により作製した青緑色発光 LD の (a) 配置 M および配置 C\* における対称面 (11 $\bar{2}$ 2) の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル, (b) 室温 PL スペクトル. 挿入図は室温における蛍光顕微鏡像である. スケールバーは 20  $\mu\text{m}$  を表す.

ド層, AlGaIn クラッド層, InGaIn/GaN MQW に由来する回折ピークが観測されるのに対し, 配置 C\* ではそれが見られないことから, 格子緩和していることが示唆された. 実際に,  $\omega$  スキャンを行うと  $[1\bar{1}00]$  軸回りの傾きが検出された.

$2\theta=66-68^\circ$  付近に観測される複数のピークは MQW のサテライトピークであると考えられる. そのピーク位置から InGaIn/GaN MQW の長周期は 13.4 nm, 平均面間隔は 0.1377 nm と算出され, 解析の結果, QW の In 組成, 井戸幅, 障壁層幅はそれぞれ 13.5%, 4.2 nm, 9.3 nm と見積もられた. この構造に対して発光波長を計算すると約 430 nm であった.

また, GaN の低角側に位置するピークは InGaIn WG の回折ピークと考えられる. そのピーク位置から In 組成を見積もると, 1.9% であった. GaN のピークの高角側には AlGaIn クラッド層の回折ピークが観測され, その Al 組成は 3.7% と見積もられた.

青緑色発光 LD の室温における PL スペクトルを図 5.12(b) に示す. 励起光は Ti:sapphire レーザの 2 倍高調波 (400 nm) とし, QW のみを選択励起した. 励起密度は  $8.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  であり, 初期キャリア密度は  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である. 測定は室温で行い, 図 3.9 と同様の測定系を用いた.

PL ピーク波長は 491.3 nm (2.52 eV), FWHM は 64.1 nm (329 meV) であった. XRD 測定により見積もられた構造を用いて計算した発光波長とは約 360 meV の差があり, 値が大きく異なっている. ストークスシフトにしては値が大きいため, 格子緩和による影響などが考えられる. 格子緩和が起こると, QW に対しては歪エネルギーの低下や内部電界の低下などが起こる. また, InGaIn が格子緩和すると面内格子定数が広がるため, 組成引き込み効果によって局所的に In の取り込み効率が増加した可能性もある. このうち, 発光波長をレッドシフトさせ

る効果があるのは歪エネルギーの低下および In の取り込み効率の増加であるため、これらがレッドシフトの要因であると考えられる。

また、図 3.11 に示す同一発光波長の試料と比べると FWHM が大きい。図 5.12(b) の挿入図は同試料の室温における蛍光顕微鏡像であるが、格子緩和の指標である  $[1\bar{1}00]$  方向の暗線が観察された。また、この暗線に沿って発光波長の不均一が生じている。これが PL スペクトルの FWHM を広げる要因になったと考えられる。

### フォトポンピング

青緑色発光 LD に対して、フォトポンピングによるレーザ発振を試みた。測定は全て室温で行った。試料の励起には Ti サファイアレーザ再生増幅器 +OPO を用いた。波長は 400 nm とし、QW のみを選択的に励起した。

フォトポンピングを行った結果を図 5.13 に示す。図 5.13(a) に示すように、 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のキャビティに関しては、励起密度が高くなるにつれて、波長が 470 nm 付近から FWHM の狭いピークが急に立ち上がり、レーザ発振している様子が観測された。この波長は、本研究で実験を行なった範囲では最長である。さらに励起密度を上げていくと、発振波長は短波長側にずれていった。これは、格子緩和によってもたらされた QW 面内の In 組成不均一によって発振する波長が変化したのだと考えられる。

また、図 5.13(b) に示すように、 $[1\bar{1}00]$  方向のキャビティについても、同様にレーザ発振が観測された。しかしながら、 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のキャビティと比較すると発振波長は短波長であり、閾値励起密度は高かった。

図 5.13(c) に示すように、 $[1\bar{1}00]$  方向に比べて  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のキャビティの方が閾値励起密度が低く、スロープ効率は高い。したがって、この波長領域では利得のスイッチは起こっておらず、 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向に伝搬する光、つまり  $[1\bar{1}00]$  方向に偏光した光に対する利得の方が大きいことが分かった。

また、図 5.13(d) に示すように、両方で発振波長に差異がある。異なるバンドによる発振の影響も考えられるが、それにしてはエネルギー差が大きいため、試料内の In 組成分布によるものである可能性が高い。

### 5.4.3 緑色発光 LD

#### 構造評価

MOVPE により (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上に成長した LD-B の構造を図 5.14 に示す。活性層は InGa $\bar{N}$  SQW であり、その両側に InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  SLWG、Ga $\bar{N}$  ガイド層、AlGa $\bar{N}$  クラッド層を積層している。Ga $\bar{N}$  ガイド層は光閉じ込めに関して補助的な役割を担うのと同時に、構造全体の実効的歪を小さくする目的で挿入している。また、 $p$ - $n$  接合を形成すると、ビルトイン電界に

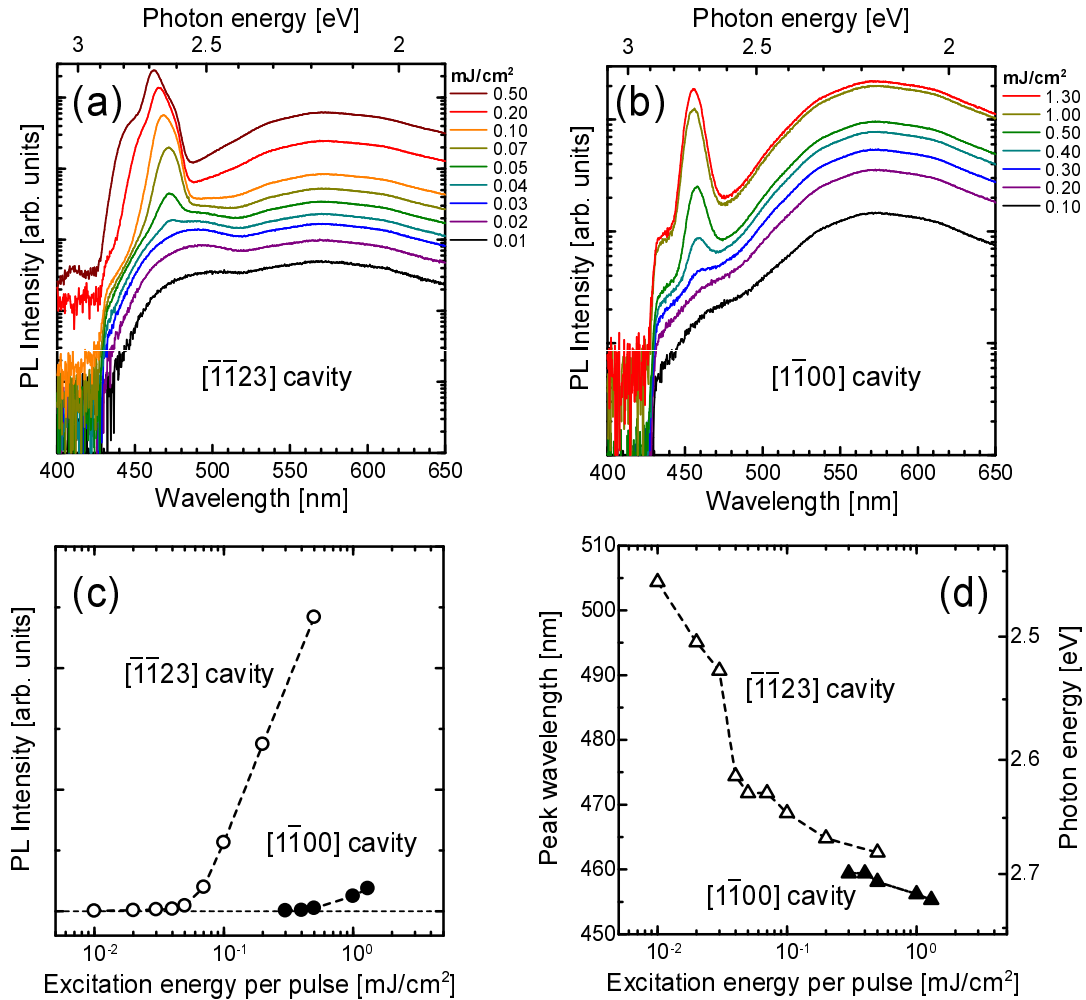


図 5.13  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上に成長した青緑色発光 LD に対する室温におけるフォトポンピング実験の結果. (a), (b) それぞれ  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向,  $[\bar{1}\bar{1}00]$  方向キャビティに対する PL スペクトルの励起密度依存性. (c) PL ピーク強度の励起密度依存性, (d) PL ピーク波長の励起密度依存性.

より QW 内部に電界が加わることが懸念されるため、全ての層をアンドープとした。

この試料に対して XRD 測定により構造の解析と格子緩和の評価を行った。図 5.15(a) に示すように、配置 M および C\* における対称面  $(11\bar{2}2)$  の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルがほぼ同じであることから、コヒーレント成長していることが示唆される。  $2\theta=66^\circ$  付近に観測される幅広いピークは SQW の回折であると考えられ、そのピーク位置から In 組成は 22% と見積もられた。また、GaN の低角側に位置するピークは InGa<sub>N</sub>/GaN SLWG の回折ピークと考えられる。ピークが複数観測されるのは、他の層に起因するフリンジが重畳しているためだと考えられる。その包絡線のピークから SLWG の平均 In 組成を見積もると、1.7% であった。 GaN のピークの高角側には AlGa<sub>N</sub> クラッド層の回折ピークが観測され、その Al 組成は



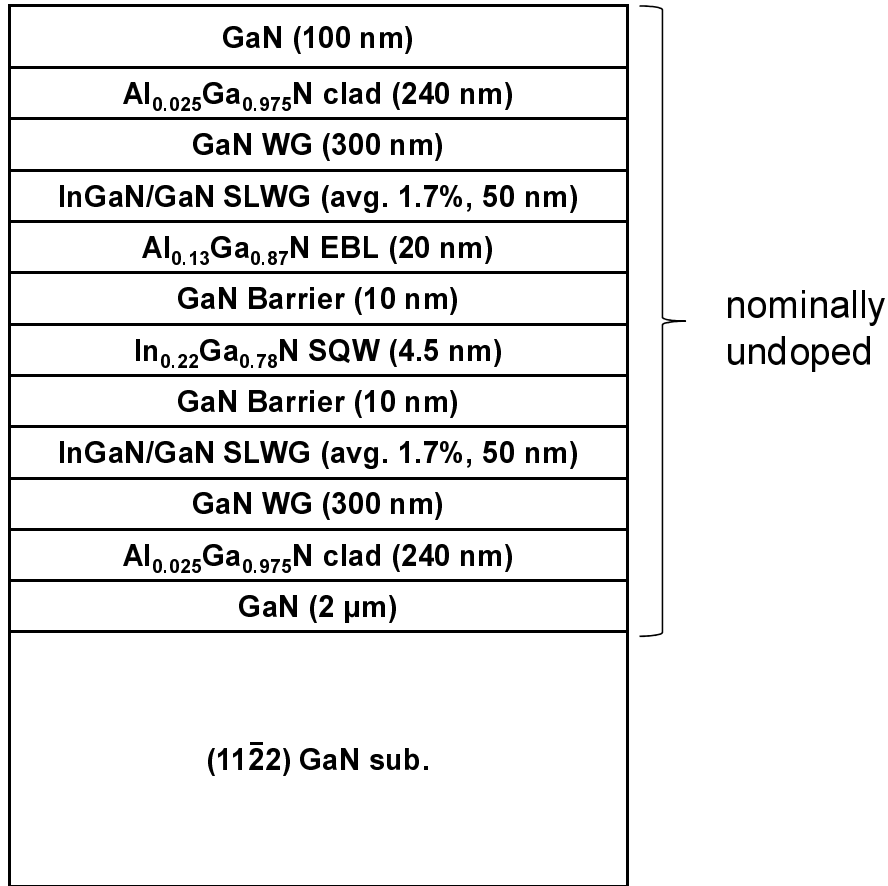


図 5.14 緑色発光 LD の構造概略図.

2.5% と見積もられた.

図 5.15(b), (c) には, それぞれ配置 M, C\* における GaN, AlGaIn, SLWG の  $\omega$  スキャンプロファイルを示す. ここでは, 逆格子空間の原点と GaN の (11 $\bar{2}2$ ) 回折ピークを結ぶ直線上を  $\Delta\omega=0$  と定めている. このとき, いずれの  $\omega$  スキャンプロファイルにおいても各層のピークは  $\Delta\omega=0$  の位置に並んでおり, 傾きは検出されなかったことから, 全ての層が (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上にコヒーレント成長していることが確認できた.

次に, 同試料の PL スペクトルを図 5.16 に示す. 励起光は Ti:sapphire レーザの 2 倍高調波 (400 nm) とし, QW のみを選択励起した. 励起密度は  $8.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  であり, 初期キャリア密度は  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である. 測定は室温で行い, 図 3.9 と同様の測定系を用いた. ピーク波長は 540.0 nm (2.30 eV), FWHM は 52.7 nm (221 meV) である. 図 3.11 と比較すると, (11 $\bar{2}2$ ) InGaIn QW の中でも FWHM が最も小さい部類に入り, 均一性がかなり高い. InGaIn 系 LD では, 自然放出光に比べてレーザ発振波長は短波長になるため, この試料に関しては 500–540 nm の緑色領域でのレーザ発振が期待される.

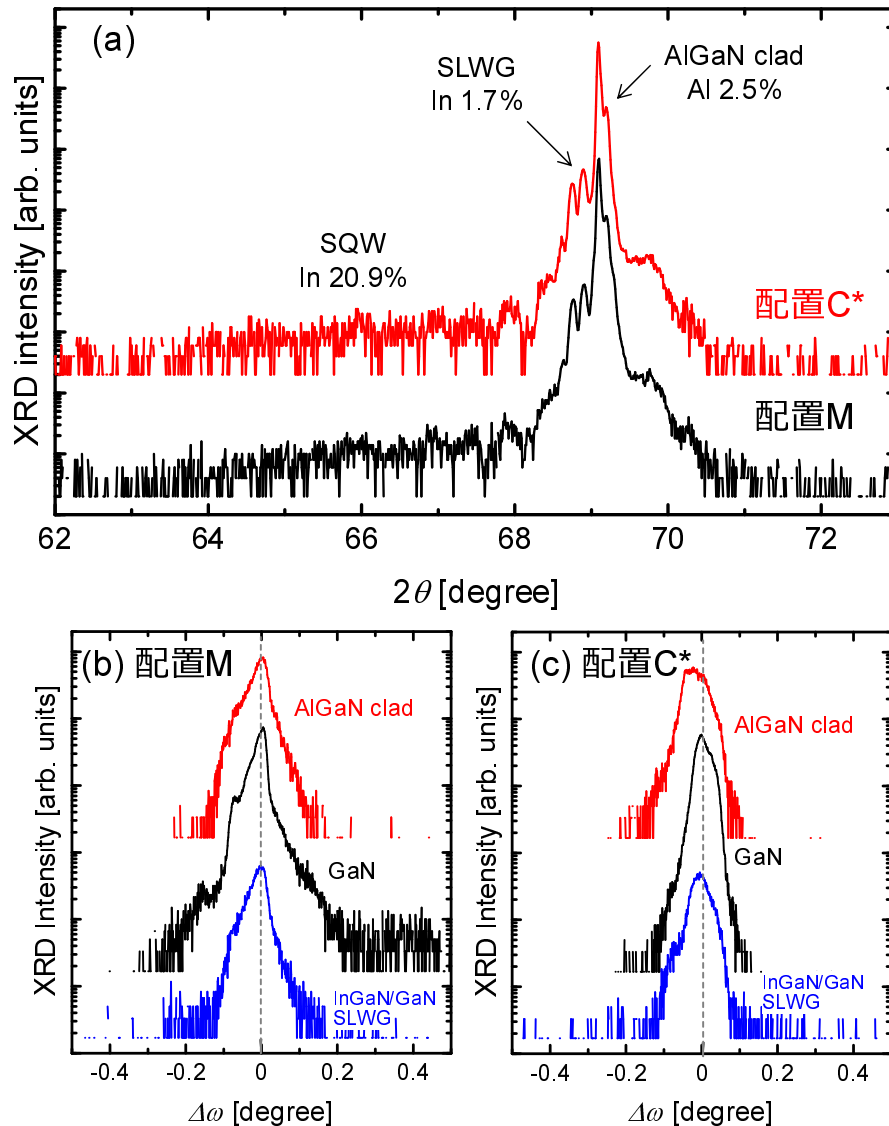


図 5.15 MOVPE により作製した緑色発光 LD の XRD 測定結果. (a) 配置 M および配置 C\* における対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の XRD 2θ/ω スキャンプロファイル. (b) 配置 M, (c) 配置 C\* における対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の ω スキャンプロファイル.

### フォトポンピング

LD-B に対してフォトポンピングを行った結果を図 5.17 に示す. この試料に対しては, 時間の制約上 [1 $\bar{1}00$ ] キャビティのみの測定しか行えなかったため, その結果のみを示す. 図 5.17(a), (b) に示すように, PL スペクトルの短波長側に肩が見え始めると共に, PL 強度の非線形な立ち上がりがわずかながら見えている. 一方, 図 5.17(c) に示すように, スペクトルの狭線化は見られなかったため, レーザ発振または増幅された自然放出 (Amplified Spontaneous Emission: ASE) であるという確証は得られなかった.

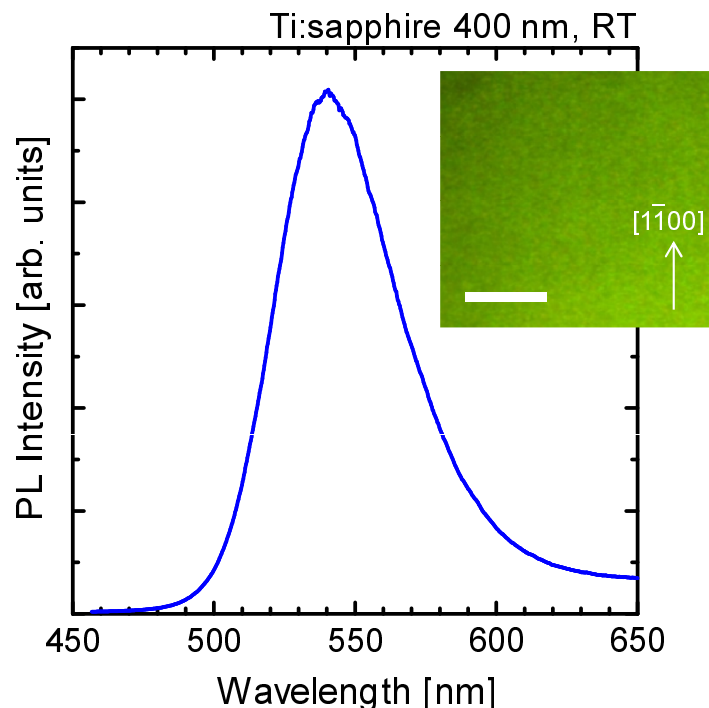


図 5.16 MOVPE により作製した緑色発光 LD の室温における PL スペクトル. 挿入図は室温における蛍光顕微鏡像である. スケールバーは 10  $\mu\text{m}$  を表す.

緑色発光 LD は (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上にコヒーレント成長しており, ミスフィット転位の発生が抑制されているにもかかわらず, レーザ発振を示す明瞭なデータを得ることはできなかった. その要因の 1 つとして, 本構造の光閉じ込めの弱さが挙げられる. これまでに実現されている InGa $\text{N}$  系 LD の光閉じ込め係数を計算すると, QW1 層あたり約 1% であるのに対し, 本章で作製した構造に対して光閉じ込め係数を計算すると, 約 0.6% であり, 光閉じ込めが不十分である. 次章以降では, この問題を解決するための新規構造を提案し, その効果について検証する.

#### 端面発光の偏光

緑色発光 LD の (1 $\bar{1}$ 00) 端面からの発光の偏光を測定した. 励起光は YAG+OPO (400 nm) とし, 励起密度は 8.0 mJ/cm $^2$  とした. 試料温度は 13.5 K として測定を行った. 励起レーザ以外の測定系は図 3.9 と同様である.

図 5.18 に示すように, (1 $\bar{1}$ 00) 端面からの発光は  $c$  軸方向に偏光しており, その偏光度は 32% であった. このように伝搬光の偏光が TE または TM のどちらでもなく, LD 構造に対して斜めの  $c$  軸方向に偏光する現象は, 自然放出光・誘導放出光のいずれにおいても報告されており, 複屈折が原因であると言われている [178–180]. また, 同様の現象は GaInP でも報告されている [181].

したがって, 通常の TE または TM モードとは反射率が異なることが予想されるため, 高反

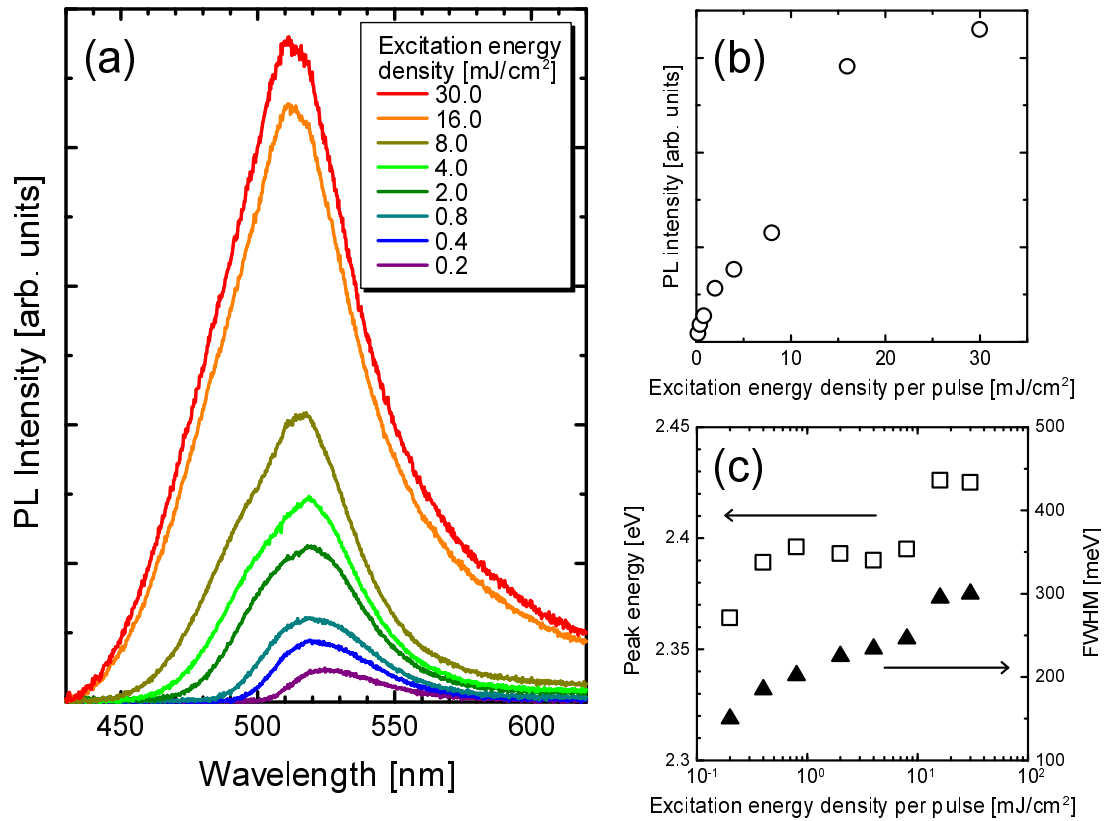


図 5.17 (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した緑色発光 LD に対する室温におけるフォトポンピング実験の結果. (a)  $[1\bar{1}00]$  方向キャビティに対する PL スペクトルの励起密度依存性. (b) PL ピーク強度の励起密度依存性, (c) PL ピーク波長の励起密度依存性.

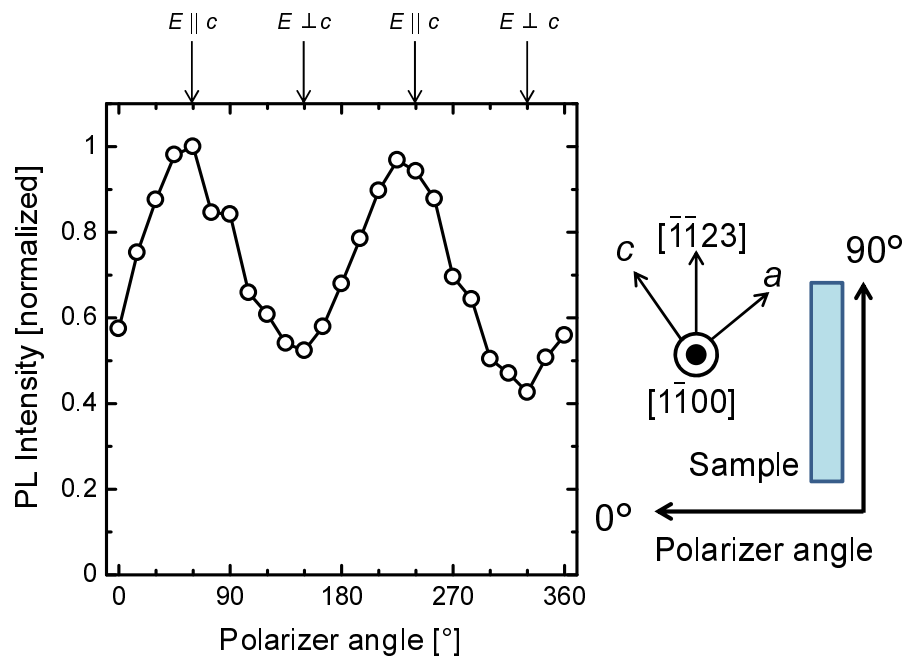


図 5.18 緑色発光レーザ構造の  $(1\bar{1}00)$  端面からの発光における偏光特性.

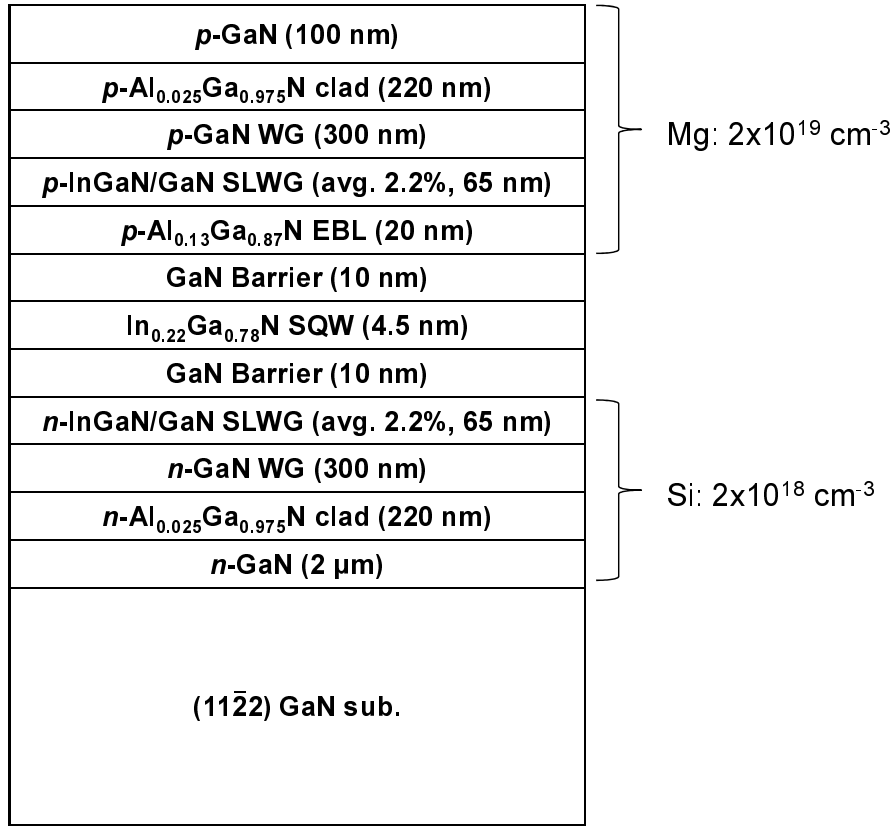


図 5.19 デバイス加工に用いた LD 構造の概略図.

射率ミラーの設計には注意が必要である.

## 5.5 電流注入型デバイスの作製

MOVPE により, *n* 型層に Si, *p* 型層に Mg をドーブした試料を作製した後, 日亜化学工業株式会社にご協力頂き, LD の試作を行った. (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上にエピタキシャル成長した試料の構造を図 5.19 に示す. 活性層は InGaN SQW であり, その両側に InGaN/GaN SLWG, GaN ガイド層, AlGaIn クラッド層を積層している. *n* 型層には SiH<sub>4</sub> を用いて Si を, *p* 型層には Cp<sub>2</sub>Mg を用いて Mg をドーブした. SIMS 測定により見積もられた Si, Mg の濃度はそれぞれ  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である.

この試料に対して XRD 測定により構造の解析と格子緩和の評価を行った. 図 5.20(a) に示すように, 配置 M および C\* における対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルがほぼ同じであることから, コヒーレント成長していることが示唆される.  $2\theta=66^\circ$  付近に観測される幅広いピークは SQW の回折であると考えられ, そのピーク位置から In 組成は 22% と見積もられた. また, GaN の低角側に位置するピークは InGaIn/GaN SLWG の回折ピークと考

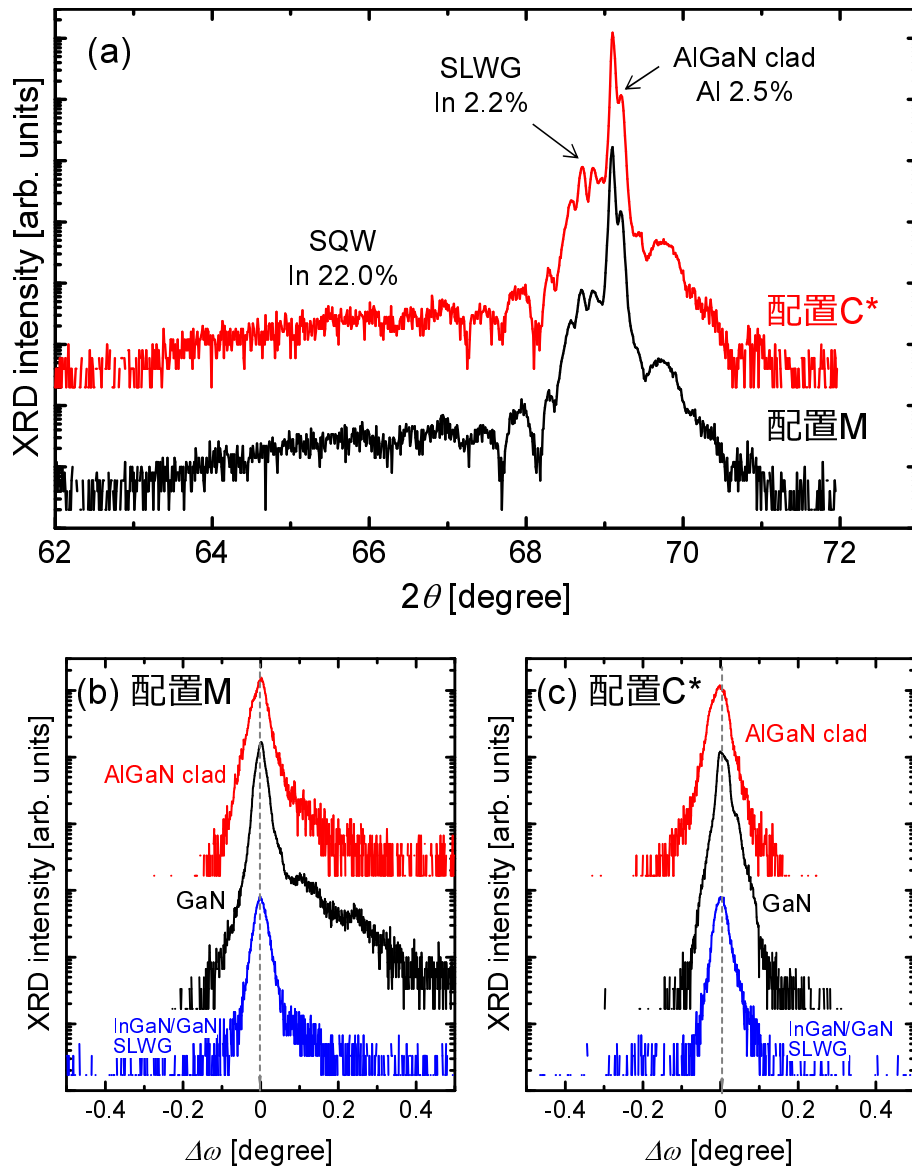


図 5.20 MOVPE により作製した LD 構造の XRD 測定結果. (a) 配置 M および配置 C\* における対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル. (b) 配置 M, (c) 配置 C\* における対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の  $\omega$  スキャンプロファイル.

えられる。ピークが複数観測されるが、その包絡線のピークから SLWG の平均 In 組成を見積もると、2.2%であった。GaIn のピークの高角側には AlGaIn クラッド層の回折ピークが観測され、その Al 組成は 2.5% と見積もられた。

図 5.20(b), (c) には、それぞれ配置 M, C\* における GaIn, AlGaIn, SLWG の  $\omega$  スキャンプロファイルを示す。このとき、いずれの  $\omega$  スキャンプロファイルにおいても各層のピークは  $\Delta\omega=0$  の位置に並んでおり、傾きは検出されなかったことから、全ての層が (11 $\bar{2}2$ ) GaIn 基板上にコヒーレント成長していることが確認できた。

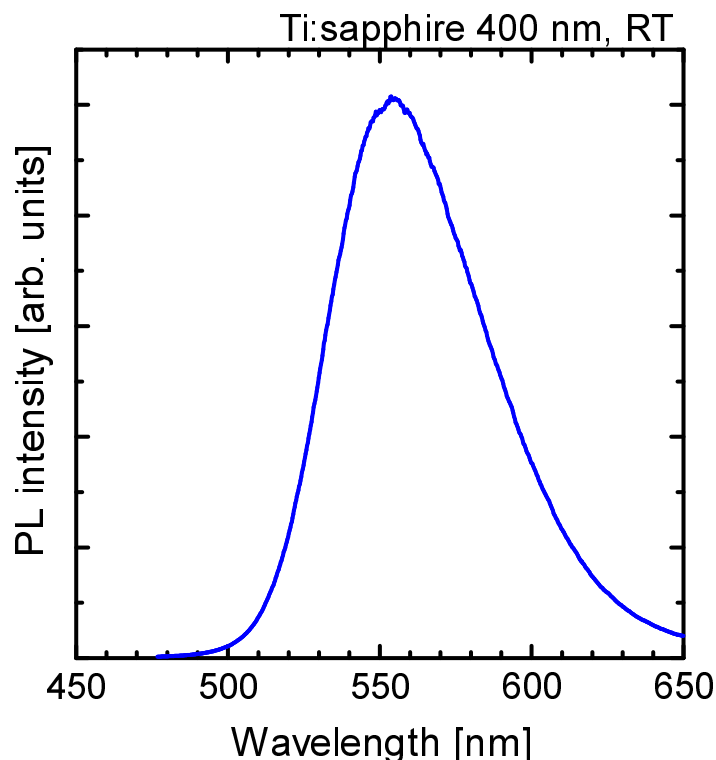


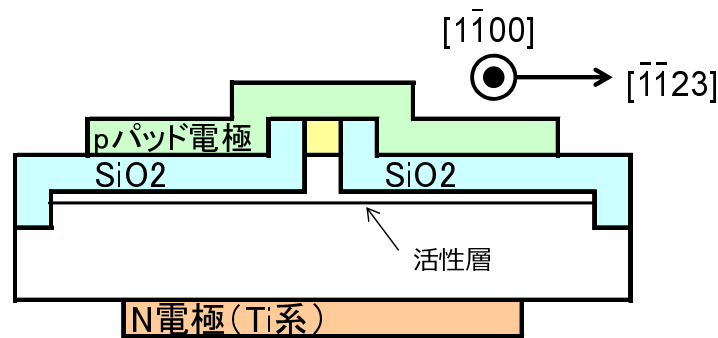
図 5.21 MOVPE により作製した LD 構造の室温における PL スペクトル.

次に、同試料の PL スペクトルを図 5.21 に示す。励起光は Ti:sapphire レーザの 2 倍高調波 (400 nm) であり、QW のみを選択励起した。励起密度は  $8.0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  であり、初期キャリア密度は  $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である。測定は室温で行い、図 3.9 と同様の測定系を用いた。ピーク波長は 554 nm、FWHM は 60.4 nm である。InGaN 系 LD では、自然放出光に比べてレーザ発振波長は短波長になるため、この試料に関しては、500–550 nm の緑色領域でのレーザ発振が期待される。

この試料を用いて、LD のデバイス加工を行った。図 5.22 に、端面から見たデバイス構造の概略図を示す。基本構造図はリッジ導波路構造であり、ストライプ幅は  $5 \mu\text{m}$ 、ストライプ長は  $600 \mu\text{m}$  とした。端面を劈開後、高反射率コーティングを施した。前面、後面の反射率はそれぞれ 93%, 99% とした。作製したデバイスをチップごとに切り分けた後、TO-CAN にマウントし、電流を流せるようにした。

電流源には Hewlett-Packard 製パルス電源 HP 8114A を使い、周波数 1 kHz、デューティ比 0.1% (パルス幅:  $1 \mu\text{s}$ ) のパルス電流を印加した。また、EL 測定時には、温度調整器によりデバイス温度が 293 K で一定になるようにした。受光系には図 3.9 と同様の測定系を用いた。

図 5.23(a) は、加工したデバイスの EL スペクトルの注入電流依存性である。約 540 nm にピークを持つ自然放出光スペクトルを観測した。また、図 5.23(a) の挿入図はチップ切り分け



リッジ導波路構造( $5\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$ )  
 端面: 劈開+高反射率コート  
 ( $R_{\text{front}} = 93\%$ ,  $R_{\text{rear}} = 93\%$ )

図 5.22 端面から見た LD のデバイス構造の概略図.

前の EL 像であるが、緑色発光を確認することができる。しかしながら、電流を大きくしていてもスペクトルの狭線化は観測されず、むしろ素子が破壊されてしまい、全く光らなくなってしまった。図 5.23(b) に示すように、I-V 特性の立ち上がり電圧は 20 V 以上である。InGaN 系発光デバイスの典型的な立ち上がり電圧が約 3 V であることを考えると、非常に立ち上がり電圧が高いといえる。この要因としては、p 型 GaN と電極とのオーミック接触がうまく形成されていないことが考えられる。したがって、電極部分に熱が集中し、それによって素子が破壊されてしまったと考えられる。

図 5.23(c) には、EL 積分強度および積分強度/注入電流の注入電流密度依存性を示す。EQE を正確に定量するためには積分球による評価が必要であるが、積分強度を注入電流で割った値は EQE に比例するため、この値を用いて EQE の電流密度依存性について議論する。EL 積分強度は電流密度が増えるにつれて、やや飽和傾向にあり、また積分強度を注入電流で割った値は電流密度が増えるにつれて低下している。このような特性は、InGaN 系 LED でよく見られる効率ドロップ現象に良く似ている。本研究の場合は駆動電圧が非常に高いため、電流密度を大きくすることで発生した熱により発光効率が低下したことが EQE 低下の原因であると推測される。

図 5.23(d) には、EL ピークエネルギーおよび FWHM の注入電流密度依存性を示す。EL ピークエネルギーは、電流密度が大きくなるにつれて高エネルギー側にシフトしているが、これはバンドフィリングとスクリーニングの両方の効果を見ていると考えられる。どちらが支配的であるかを定量的に切り分けられていないが、過去に  $\{11\bar{2}2\}$ GaN 基板上に作製した LED の内部電界が極めて小さいことが報告されているため [85]、バンドフィリングの効果が支配的であると考えられる。

また、注入電流密度が大きくなるにしたがって FWHM は大きくなっている。このことは、



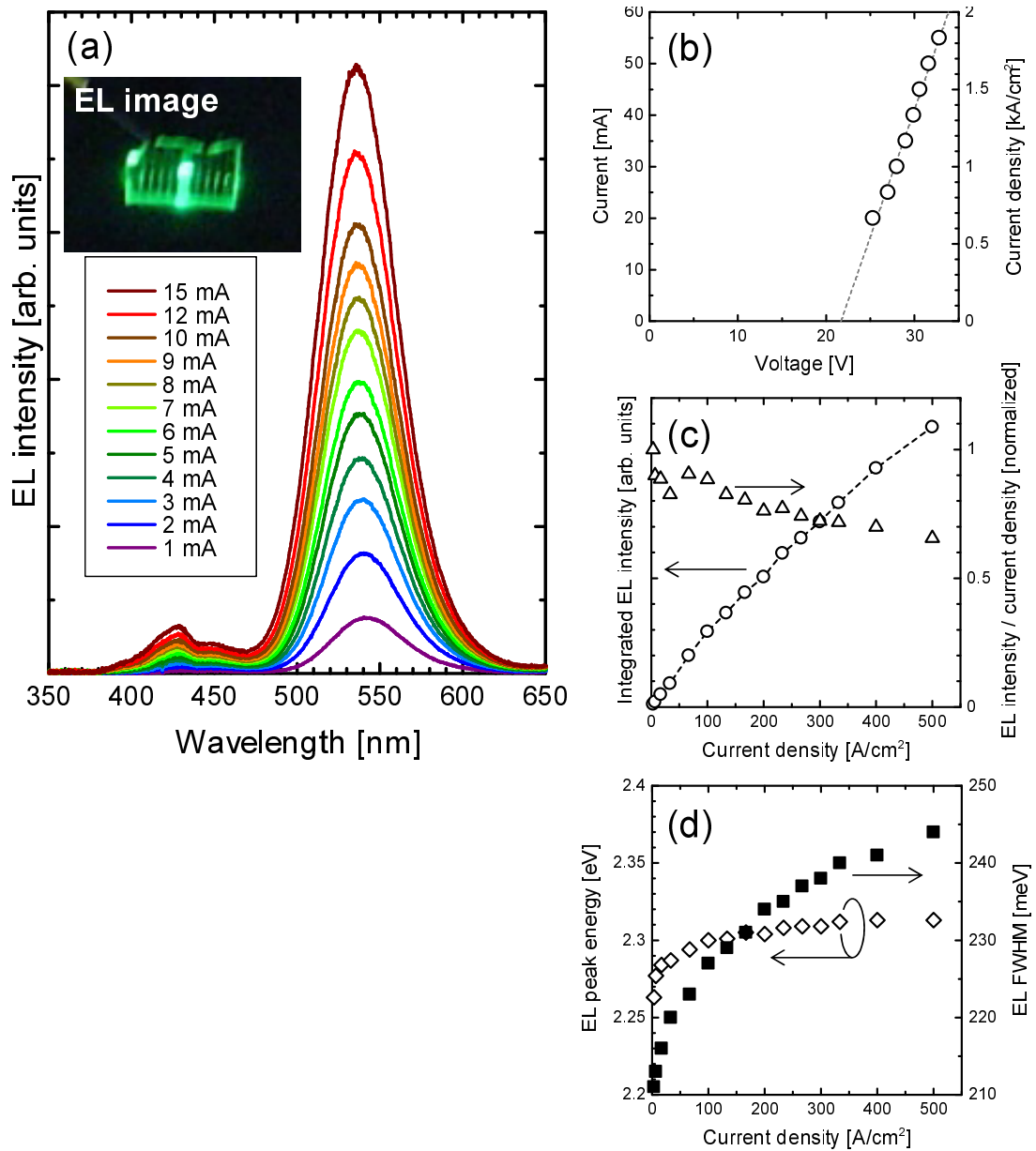


図 5.23 (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上に作製した LD の EL 特性. (a) EL 像および EL スペクトルの注入電流依存性, 挿入図: チップ切り分け前のデバイスの EL 像, (b) I-V 特性, (c) EL 積分強度および積分強度を注入電流密度で割った値 (EQE に比例) の注入電流密度依存性, (d) EL ピークエネルギーおよび FWHM の注入電流密度依存性.

バンド端から順に伝導帯・価電子帯が埋まっていき、反転分布状態に近づいていっていることを示唆している。しかしながら、上述したように素子が破壊されてしまったために、レーザ発振を示すようなデータは得られなかった。

## 5.6 本章のまとめ

本章の前半では、InGaN 系 LD で従来から用いられている InGaN ガイド層/AlGaIn クラッド層を用いた LD 構造の設計指針を提示した。InGaN QW 活性層については発光波長と臨界膜厚の両方を考慮し、最適な構造について議論した。また、ガイド層には InGaIn/GaN SL を、*p* 型クラッド層には AlGaIn/GaN SL を用いることを提案した。

これらを用いたレーザ構造に対して、第 4 章で構築した臨界膜厚モデルを用いて設計を行い、コヒーレント成長可能な構造を提示した。

後半では、設計したレーザ構造の作製およびレーザ発振を試みた。青色発光 3QW-LD に関しては、格子緩和している構造であるが、室温においてフォトポンピングを行い、最長で 470 nm でのレーザ発振を観測した。このとき、キャビティ方向が  $[\bar{1}123]$  の方が閾値が低く、スロープ効率が高かったため、利得のスイッチングは確認できなかった。

さらに長波長で発光する LD を作製するため、活性層を SQW とするなどの改良を行った。その結果、 $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上に完全コヒーレント成長し、緑色領域で発光するレーザ構造を作製することができた。この構造ではミスフィット転位が発生していないため、レーザ発振することが期待されたが、低温においてもレーザ発振は観測されなかった。

また、同様のレーザ構造を用いて LD のデバイス化を行い、電流注入を試みたが、電流密度を大きくしていくと素子が破壊されてしまい、レーザ発振には至らなかった。その要因の一つとして、*p* 型 GaN と電極間のオーミック接触が取れておらず、デバイスの立ち上がり電圧が高いために十分な電流密度を稼ぐことができなかったと考えられる。デバイスが破壊されない範囲では、緑色領域 (540 nm) における自然放出光を観測することができた。

光励起、電流注入のいずれにおいても緑色領域でのレーザ発振が観測されなかった理由として、光閉じ込めの弱さが挙げられる。そこで、以降の章では光閉じ込め向上のための新規クラッド構造の作製を行い、その可能性について議論する。



## 第 6 章

# InGaN/AlGaN 応力補償超格子 クラッド層を用いたレーザ構造

### 6.1 はじめに

レーザ構造において、十分な光閉じ込めを実現するには以下の要件を満たす必要がある。

- クラッド層の屈折率を小さくし、膜厚を厚くする。
- ガイド層の屈折率を大きくし、膜厚を厚くする。
- 活性層となる多重量子井戸の層数または井戸幅を増やす。

第 1 章の図 1.5(c) に示したように、(0001) GaN 基板上の InGaN 系青色 LD の典型的な構造としては、クラッド層に  $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$  500–1000 nm, ガイド層に  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  75 nm が用いられている [25]。しかしながら、第 4 章で述べたように、半極性面上の InGaN および AlGaN ヘテロ構造は極性面と比較して臨界膜厚が小さいため、厚く成長することが難しい。例えば、(11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板の上に上記の構造を成長すると、臨界膜厚を超えてしまう。その上、緑色領域ではクラッド層とガイド層の屈折率差が小さくなるため、クラッド層にはより多くの Al を、ガイド層にはより多くの In を添加することが要求される。すると GaN 基板との格子定数差が大きくなり、クラッド層・ガイド層ともに厚く成長するのがますます困難になる。特にクラッド層が薄くなると、基板側への伝搬光の漏れが生じ、損失となってしまう。

図 6.1 に、(11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板の上に成長した AlGaN 単層膜の臨界膜厚を示す。InGaN 単層膜と同様に、異方性を考慮した Fischer モデルによる理論計算と実験結果がよく一致している。他材料系の LD やこれまでに実現されている InGaN 系 LD では、少なくとも 500 nm 程度のクラッド層が用いられているが、(11 $\bar{2}$ 2) GaN 上に 500 nm の AlGaN をコヒーレント成長させるには、Al 組成は高々 1% 強しか入れることができない。一方、第 1 章の図 1.5(c) のように Al 組成を 8% にすると、臨界膜厚は 100 nm 以下になってしまい、コヒーレント成長させる

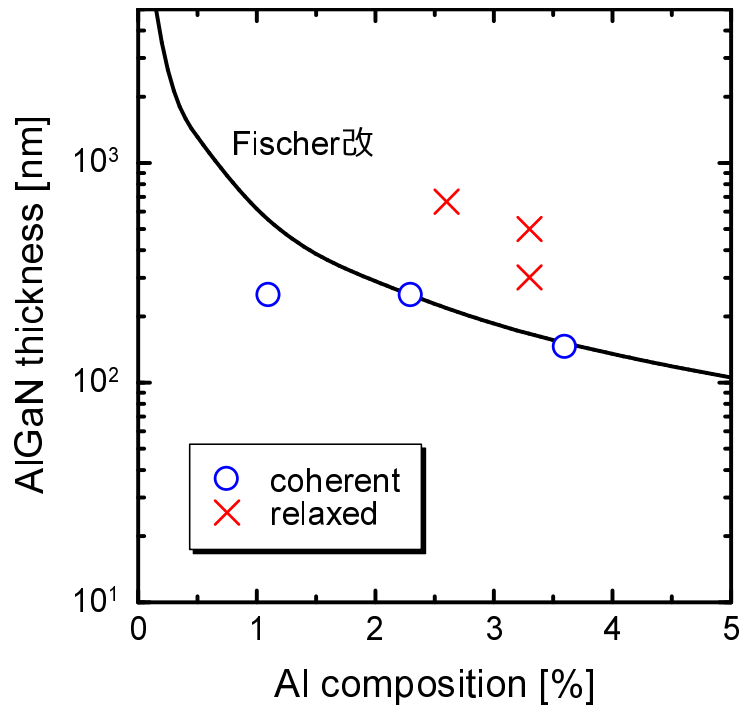


図 6.1 (11̄2̄2) Ga<sub>N</sub> 上に成長した AlGa<sub>N</sub> 単層膜の臨界膜厚. 実線は異方性を考慮した Fischer モデル [式 (4.20)] によって計算した臨界膜厚を表す.

ことができない. したがって, AlGa<sub>N</sub> をクラッド層として使う限り構造的な制約が大きく, コヒーレント成長か光閉じ込めのいずれかを犠牲にせざるを得ない.

また, 臨界膜厚の観点から, QW の層数を増やすことは困難であり, 1 層 (SQW) か 2 層 (Double QW: DQW) とするのが現実的である. 加えて, 多くの QW 層を用いた場合, 電流注入時のキャリア密度の不均一によって利得を生じる層と損失となる層ができ, 全体の利得が低下することが懸念される.

したがって, 光閉じ込めを強化するためには, ガイド層とクラッド層との屈折率差を大きくしつつ, 厚く成長しても格子緩和しない構造が必要になる. そこで, 我々は InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> 応力補償超格子, 埋め込みボイド構造をクラッド層として用いることを提案する. 以下ではその作製方法と実験結果について詳しく述べる.

## 6.2 InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> 応力補償超格子クラッド

他材料系の LD に目を向けると, ZnSe 系では ZnMgSSe が, InGaP 系では AlGaInP が GaAs 基板に格子整合する材料として, クラッド層の役目を担っている.

窒化物半導体では, そのような構造として InAl(Ga)<sub>N</sub> が挙げられる. InAlN は, In 組成が約 18% のときに GaN の *a* 軸長と格子整合する. したがって, 極性面 (0001)Ga<sub>N</sub> 基板上に

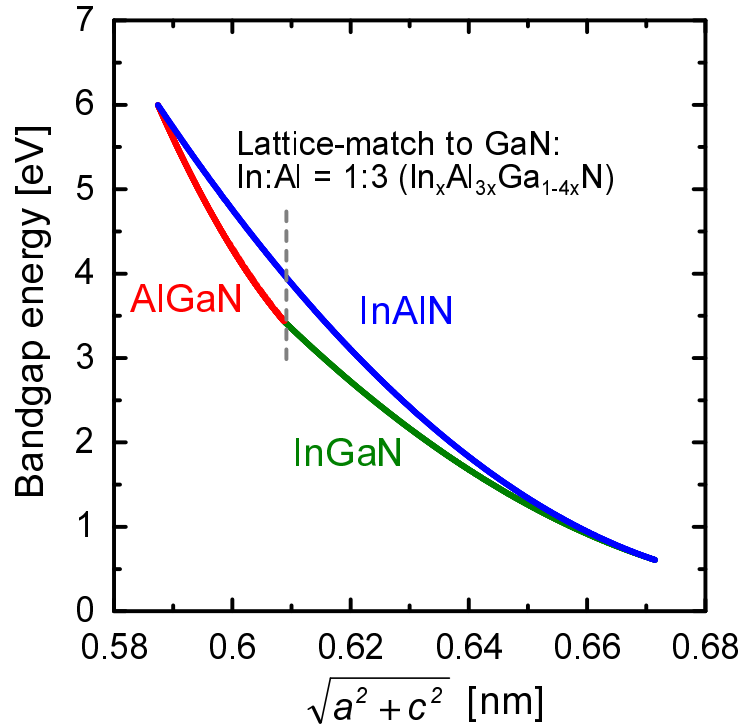


図 6.2 窒化物半導体のバンドギャップと  $\sqrt{a^2 + c^2}$  の関係 [58].

LD を作製するときには  $\text{In}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{N}$  クラッドが有効である．実際に， $\text{InAlN}$  をクラッド層として用いたレーザの発振が既に報告されている [182–184]．さらに， $\text{InAlN}$  と  $\text{GaN}$  を周期的に積層することで，分布ブラッグ反射鏡 (Distributed Bragg Reflector: DBR) として用いることもできる．このような DBR を用いた垂直共振器面発光レーザ (Vertical Cavity Surface Emitting Laser: VCSEL) [185] やポラリトンレーザ [186] の開発が現在行われている．また，世界初の純緑色 LD を実現した住友電工のデバイス構造には  $\text{InAlGaIn}$  4 元混晶がクラッド層として用いられている [46]．組成や膜厚は不明であるが， $\text{GaN}$  基板への格子整合を目的としていると考えられる．

(11 $\bar{2}$ 2)  $\text{GaN}$  基板上に  $\text{InAl(Ga)N}$  をコヒーレントに成長させる場合には， $a$  軸長ではなく  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の格子定数 ( $\sqrt{a^2 + c^2}$ ) または  $[1\bar{1}00]$  方向の面内格子定数 ( $\sqrt{3}a/2$ ) を整合させる必要がある．第 4 章で述べたように，(11 $\bar{2}$ 2)  $\text{GaN}$  基板上のヘテロ構造では  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向に優先的に格子緩和が起こるため， $\sqrt{a^2 + c^2}$  が一致する条件を考える．図 6.2 に，窒化物半導体のバンドギャップと  $\sqrt{a^2 + c^2}$  の関係を示す [58]． $\text{InAlN}$  の  $\text{In}$  組成が約 25% のとき， $\sqrt{a^2 + c^2}$  が  $\text{GaN}$  と格子整合する．また， $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$  に対しては，およそ  $y = 3x$  のとき， $\sqrt{a^2 + c^2}$  が  $\text{GaN}$  と格子整合する．

このような条件のもとで  $\text{In}_x\text{Al}_{3x}\text{Ga}_{1-4x}\text{N}$  の屈折率  $n$  の組成依存性を計算した．計算には

表 6.1 InAlGa<sub>N</sub> の屈折率の計算に用いたパラメータ.

	Ga <sub>N</sub>	Al <sub>N</sub>	In <sub>N</sub>	bowing		
				AlGa <sub>N</sub>	InGa <sub>N</sub>	InAl <sub>N</sub>
$E_0$ [eV]	3.6	6.1	0.7	1.0	1.2	4.5
$E_1$ [eV]	7.0	8.1	5.4	—	—	—
$A_0$	1.2	2.6	2.5	—	—	—
$A_1$	1.1	1.4	1.6	—	—	—
$\Gamma_0$ [eV]	1.1	0.55	0.85	—	—	—
$\Gamma_1$ [eV]	0.9	0.8	1.2	—	—	—
$\varepsilon_\infty$	4.1	2.8	5.7	—	—	—

以下の式を用いた [187],

$$\varepsilon(E) = A_1 \frac{E_1^2(E_1^2 - E^2)}{(E_1^2 - E^2)^2 + (E\Gamma_1)^2} + A_0 \frac{\Gamma_0^2 E(2E_0 - E)}{(E_0^2 + \Gamma_0^2)[(E - E_0)^2 + \Gamma_0^2]} + \varepsilon_\infty. \quad (6.1)$$

また, 透明領域では誘電率の虚部は無視できると仮定し,  $n(E) = \sqrt{\varepsilon(E)}$  として屈折率に換算した. Ga<sub>N</sub>, Al<sub>N</sub>, In<sub>N</sub> の各パラメータを表 6.1 に示す. ここでは, 常光線に対する値のみ用いることにする.  $E_0, \varepsilon_\infty$  以外のパラメータに関しては, 混晶の場合には線形補間を行った. 混晶の  $E_0$  に関しては, 表 6.1 中のボーイングパラメータを用いて計算を行った. また,  $\varepsilon_\infty$  に関しては, Clausius-Mossotti の式,

$$\frac{\varepsilon_{\text{InAlGa}_N} - 1}{\varepsilon_{\text{InAlGa}_N} + 2} = x \frac{\varepsilon_{\text{In}_N} - 1}{\varepsilon_{\text{In}_N} + 2} + y \frac{\varepsilon_{\text{Al}_N} - 1}{\varepsilon_{\text{Al}_N} + 2} + (1 - x - y) \frac{\varepsilon_{\text{Ga}_N} - 1}{\varepsilon_{\text{Ga}_N} + 2}, \quad (6.2)$$

に従うと仮定して計算を行った.

波長 520 nm における In<sub>*x*</sub>Al<sub>3*x*</sub>Ga<sub>1-4*x*</sub>N および Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N の屈折率を計算した結果を図 6.3 に示す. 比較対象として, Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N の屈折率も同図に示した. Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>N と同様に, In<sub>*x*</sub>Al<sub>3*x*</sub>Ga<sub>1-4*x*</sub>N の組成 *x* を大きくすることで屈折率を小さくできることが分かる.

しかしながら, In<sub>N</sub> と Al<sub>N</sub> の格子定数および成長に適した温度が大きく異なるため, InAl<sub>N</sub> の成長は難しい. また, InAlGa<sub>N</sub> に関しては, 成長が難しい上に 4 元混晶であるが故に組成の評価も難しい.

そこで, InGa<sub>N</sub> と AlGa<sub>N</sub> を交互に積層した超格子構造を作製し, 擬似 4 元混晶として用いることを考える. Ga<sub>N</sub> 上に InGa<sub>N</sub> と AlGa<sub>N</sub> を成長する場合, InGa<sub>N</sub> は圧縮応力を, AlGa<sub>N</sub> は引っ張り応力を受ける. したがって, 各層の膜厚は臨界膜厚以下の範囲内で InGa<sub>N</sub> 層と AlGa<sub>N</sub> 層が受ける力 (= 応力 × 膜厚) がちょうど釣り合うように InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> 超格子を作製すれば理論上はどれだけ厚く成長しても格子緩和しないはずである. このような

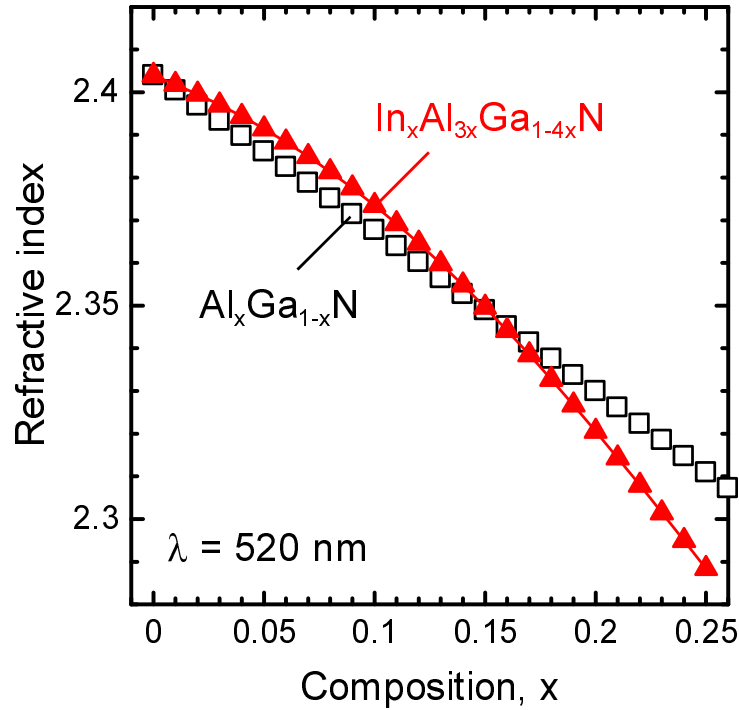


図 6.3  $\text{In}_x\text{Al}_{3x}\text{Ga}_{1-4x}\text{N}$  および  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の屈折率の組成  $x$  依存性.

InGaN/AlGaN 超格子構造はこれまでに LD のクラッド層 [188], QW 構造の障壁層 [189], キャリアブロック層 [45] などに応用されているが, これを臨界膜厚の小さい半極性 (11 $\bar{2}$ 2) 面 LD のクラッド層に初めて適用する.

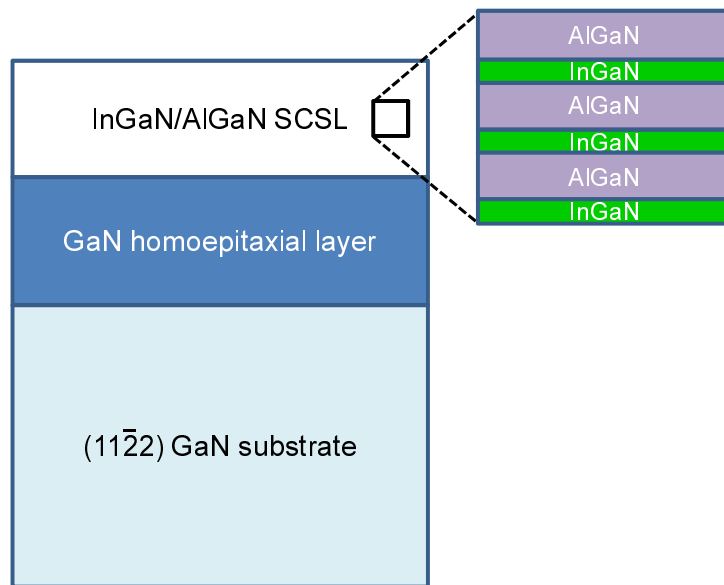
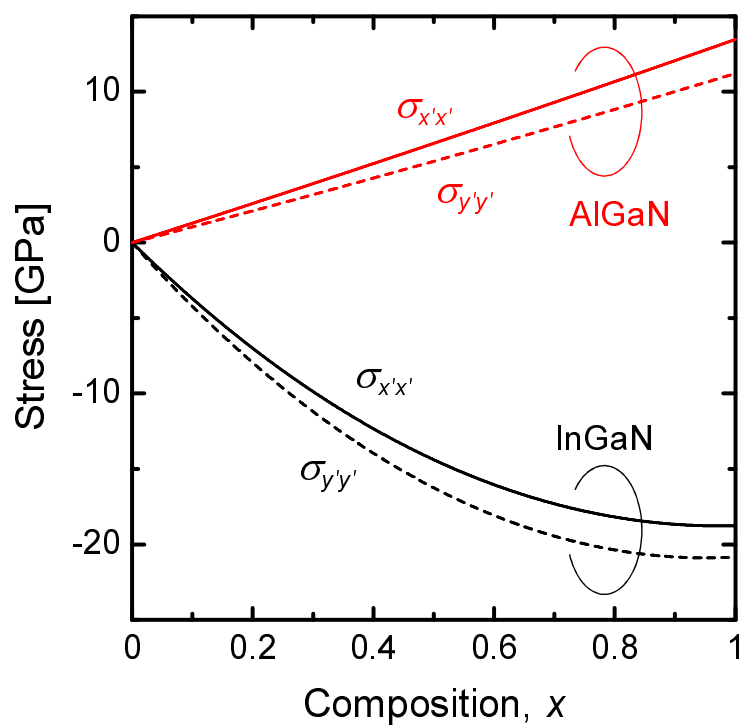
本節では InGaN/AlGaN 応力補償超格子 (SCSL) の設計と作製を行い, その構造的・光学的評価を行った.

### 6.2.1 構造設計

図 6.4 に, (11 $\bar{2}$ 2) InGaN/AlGaN SCSL の構造を示す. この構造における InGaN 層と AlGaN 層に加わる力が釣り合うように In 組成  $x$ , Al 組成  $y$ , 膜厚  $L_{\text{InGaN}}$ ,  $L_{\text{AlGaN}}$  を設計する. 第 4 章で述べたように, (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上のヘテロ構造では  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向に優先的に格子緩和が起こるため, この方向の力の釣り合いを考える. ここで, (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上にコヒーレント成長した InGaN および AlGaN の面内応力の計算結果を図 6.5 に示す. 格子定数 ( $a, c$ ) および弾性スティフネス定数 ( $C_{ij}$ ) は表 3.1 に示す値を用いた [58]. ここでは, 正の値が引っ張り応力, 負の値が圧縮応力と定義している.

(11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上への成長では, 例えば  $x = y$  のとき, InGaN 層と AlGaN 層の  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の面内応力 ( $\sigma_{x'x'}$ ) の比はおよそ 3 : 1 であるため, 膜厚比が  $L_{\text{InGaN}} : L_{\text{AlGaN}} = 1 : 3$  のときに InGaN 層と AlGaN 層に加わる力が釣り合う. そこで,  $x=20\%$ ,  $y=20\%$   $L_{\text{InGaN}}=1$  nm,



図 6.4  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaIn SCSL の構造.図 6.5  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上にコヒーレント成長した InGaIn および AlGaIn の面内応力.  $\sigma_{x'x'}$ ,  $\sigma_{y'y'}$  はそれぞれ  $[\bar{1}\bar{1}23]$ ,  $[1\bar{1}00]$  方向の面内応力を表す.

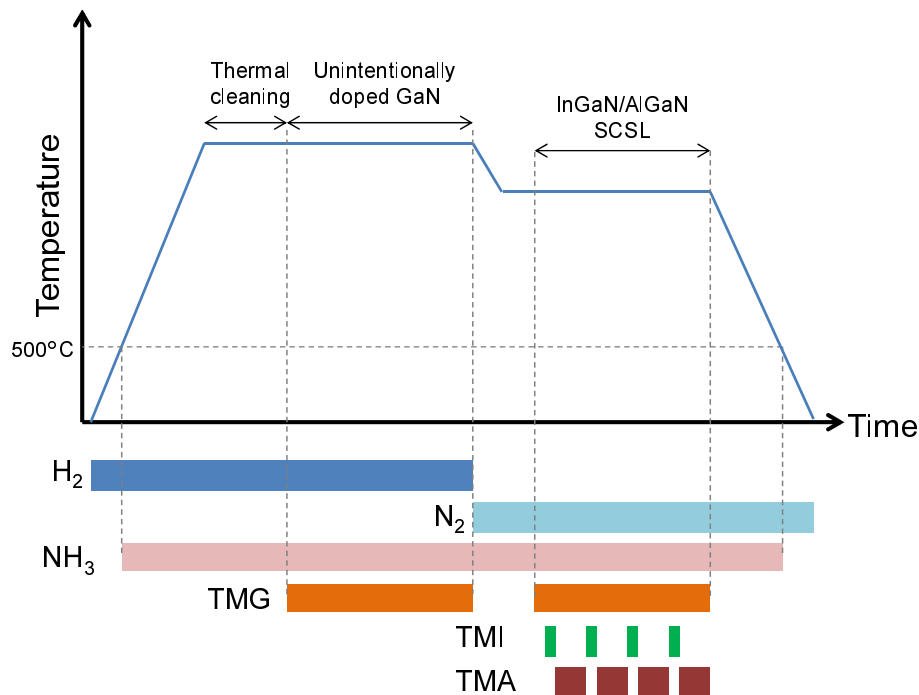


図 6.6 (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/AlGaN SCSL の成長シーケンス.

$L_{\text{AlGaN}}=3 \text{ nm}$  となるように, MOVPE により SCSL を作製した. 周期は 125 周期とし, 合計膜厚が 500 nm となるようにした.

### 6.2.2 成長条件

(11 $\bar{2}2$ ) InGaN/AlGaN SCSL の成長シーケンスを図 6.6 に示す. SCSL 層においては In を取り込む必要があるため, InGaN 成長時と同様にキャリアガスを N<sub>2</sub> に切り替え, 温度を 750°C に下げて成長を行った. SCSL 成長時には, 図 6.6 に示すように TMG 流量は一定のまま, TMI と TMA を交互に供給することにより, InGaN と AlGaN を積層した.

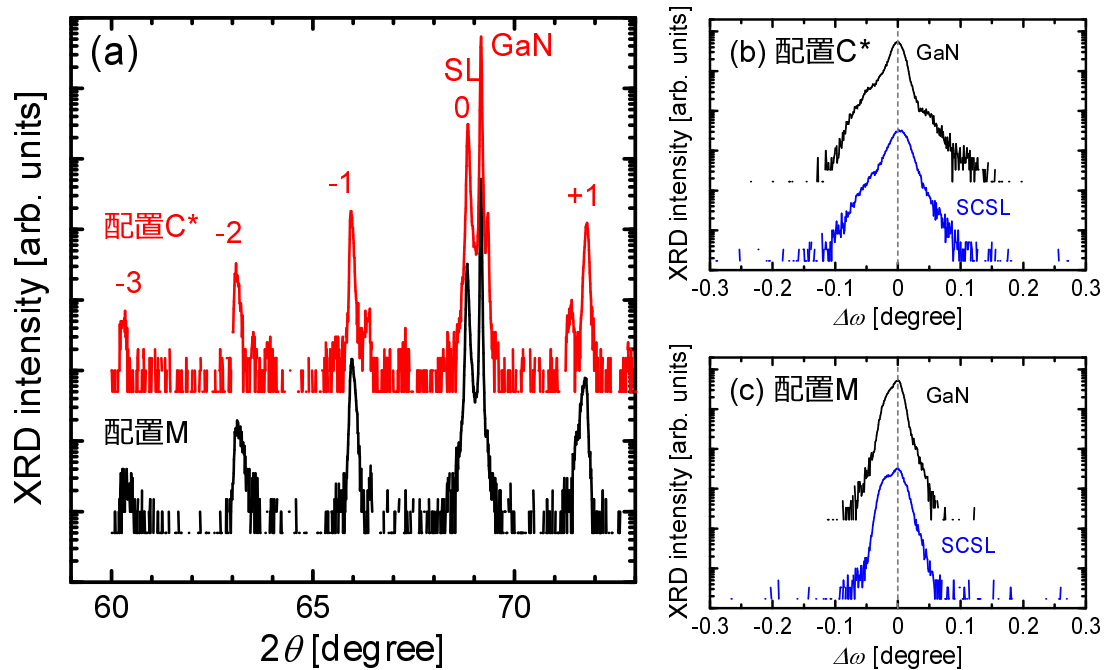
SCSL の成長条件を表 6.2 に示す. この条件下で, InGaN の In 組成が約 20%, 膜厚が約 1 nm, AlGaN の Al 組成が約 20%, 膜厚が約 3 nm となる設計である.

### 6.2.3 構造評価

InGaN 層と AlGaN 層に加わる力が釣り合うように設計を行い, それに基づいて作製した (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/AlGaN SCSL の構造評価を XRD, TEM, AFM により行った. その結果を以下に示す.

表 6.2  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL の成長条件.

Layer	GaN	SCSL InGaN	SCSL AlGaN
$T_g$	950	750	750
time	30 min.	4 sec.	24 sec.
NH <sub>3</sub> [mmol/min]	210	129	129
TMG [ $\mu$ mol/min]	139	12.9	12.9
TMI [ $\mu$ mol/min]	—	19.5	—
TMA [ $\mu$ mol/min]	—	—	5.5
V/III	1500	4000	7000
In/III or Al/III	—	0.6	0.3

図 6.7  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL の (a)  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル, (b)  $[\bar{1}\bar{1}23]$  入射  $\omega$  スキャンプロファイル, (c)  $[1\bar{1}00]$  入射  $\omega$  スキャンプロファイル.

## XRD 測定

作製した  $(11\bar{2}2)$ InGaN/AlGaN SCSL の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルおよび  $\omega$  スキャンプロファイルを図 6.7 に示す. X 線の入射面が  $[1\bar{1}00]$  または  $[\bar{1}\bar{1}23]$  を含む 2 通りの配置で測定を行った. 図 6.7(a) に示すように, いずれの配置の場合にも,  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルにおいて SCSL の鋭いサテライトピークが見られ, 急峻なヘテロ界面が形成されて

いることを示唆している。このピーク位置をもとに構造解析を行ったところ、InGaN の In 組成が 27.5%、膜厚が 0.76 nm、AlGaN の Al 組成が 19.0%、膜厚が 2.94 nm であった。これを InAlGaN 擬似混晶に換算すると、 $\text{In}_{0.06}\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.79}\text{N}$ 、合計膜厚: 462.5 nm となる。

また、図 6.7(b), (c) に示すように、GaN, SCSL のそれぞれに対して  $\omega$  スキャンを行ったところ、X 線の入射面が  $[\bar{1}\bar{1}23]$  または  $[1\bar{1}00]$  を含むいずれの場合にも、SCSL の GaN に対する傾きは検出されておらず、コヒーレント成長を示唆している。

格子緩和についてさらに詳細に調べるため、XRD RSM 測定を行った。図 6.8(a), (b) に示すように、対称面  $(11\bar{2}2)$  に関しては、周期構造を反映したサテライトピークが明瞭に見え、いずれの方向にもほぼ傾いていない。また、図 6.8(c) に示すように、GaN と SCSL 層の  $[1\bar{1}00]$  方向の面内格子定数は一致している。一方、図 6.8(d) に示すように、 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向の面内格子定数はわずかにずれているものの、ほぼ一致している。InGaN や AlGaN 単層膜では、460 nm もの膜厚をコヒーレントに成長するのは極めて難しいにもかかわらず、ほぼコヒーレントに成長できたことから、InGaN/AlGaN SCSL の有用性を実証することができたと言える。

### 断面 TEM

XRD 測定では長周期および平均面間隔を同定することはできるが、InGaN, AlGaN 各層の膜厚を直接知ることができない。また、XRD 測定の結果から急峻な界面を有していることが示唆されたが、実際にそうなっているかどうかは分からない。そこで、各層の膜厚および界面急峻性を評価するため、断面 TEM 測定を行った。図 6.9 に、 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向から観察した  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL 断面の高分解 HR-TEM 像を示す。 $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向からの観察を反映して、六角形状の格子が見られる。

HRTEM 像から InGaN, AlGaN の膜厚を見積もると、それぞれ 0.8 nm, 2.2 nm であった。XRD による見積もりと比較すると、やや膜厚が薄めに見積もられたが、この差は試料内での場所依存性によるものであると考えられる。また、XRD 測定の結果から示唆されたように、非常に急峻な界面を有していることが分かった。

### AFM 測定

表面平坦性を評価するため、AFM 測定を行った。図 6.10 に、 $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL 表面の AFM 像を示す。RMS 粗さは 0.37 nm と非常に平坦であり、この上に QW および LD 構造を作製するのに問題無いレベルである。

## 6.2.4 光学評価

### 室温 PL

図 6.11 に、SCSL の室温における PL スペクトルを示す。測定された SCSL の PL ピークエ

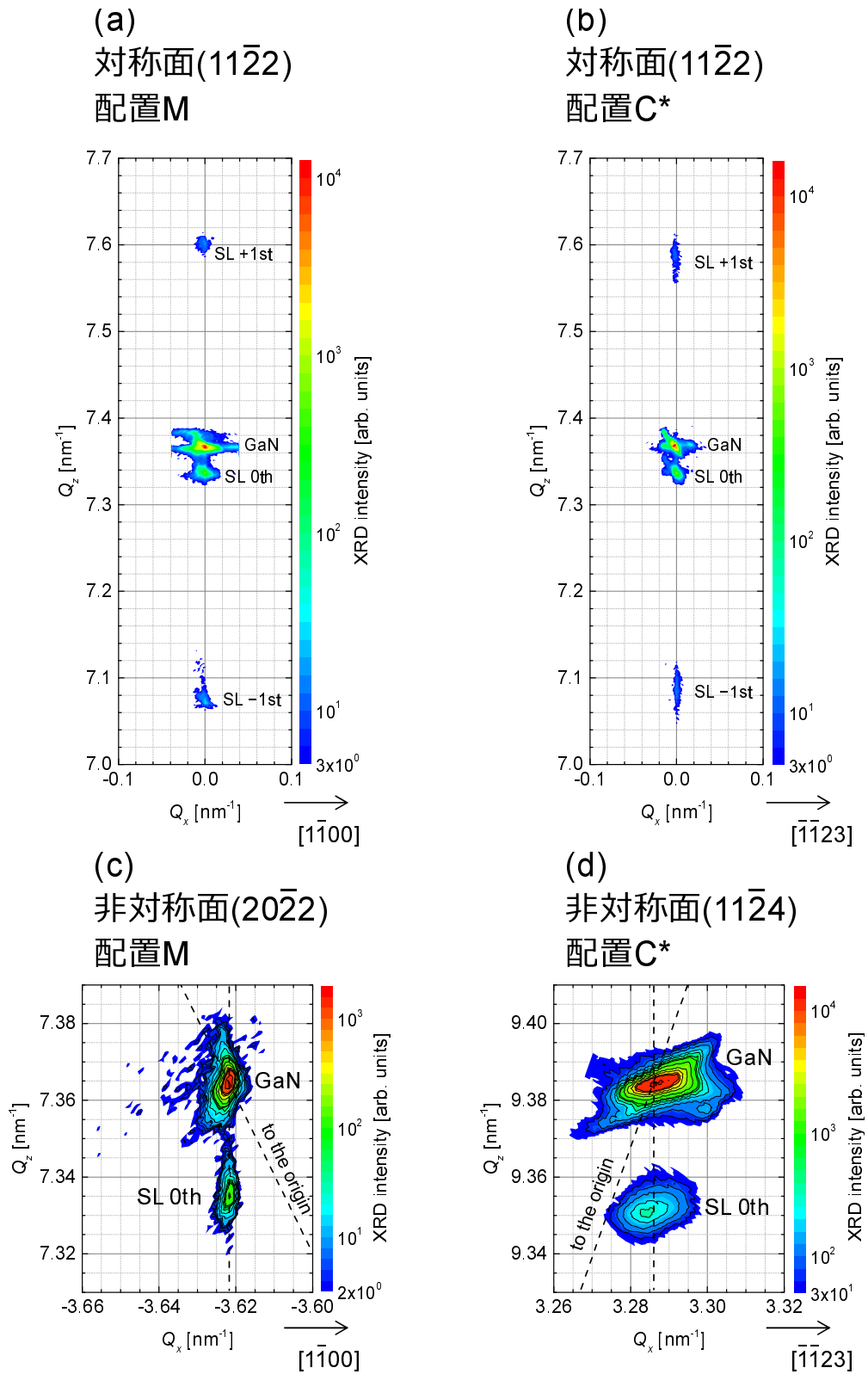


図 6.8 (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/AlGaN SCSL の XRD RSM 像. (a) 対称面 (11 $\bar{2}2$ ), 配置 M, (b) 対称面 (11 $\bar{2}2$ ), 配置 C\*, (c) 非対称面 (20 $\bar{2}2$ ), 配置 M, (d) 非対称面 (11 $\bar{2}4$ ), 配置 C\*.

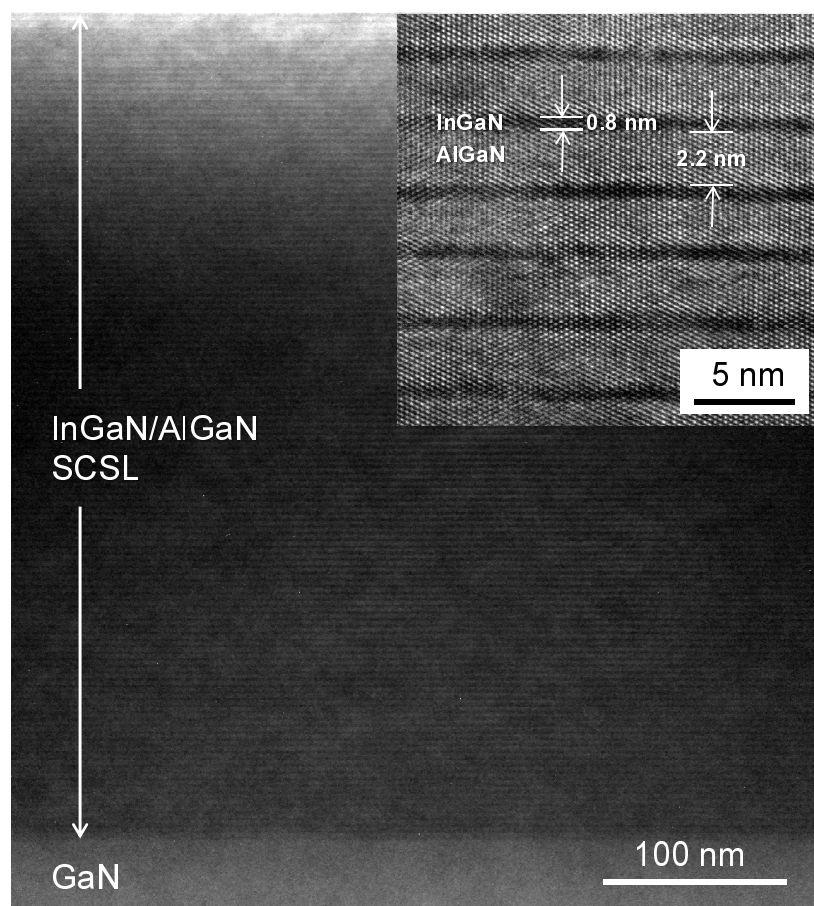


図 6.9  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向から観察した  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL の断面 HR-TEM 像. 挿入図は同試料の拡大図.

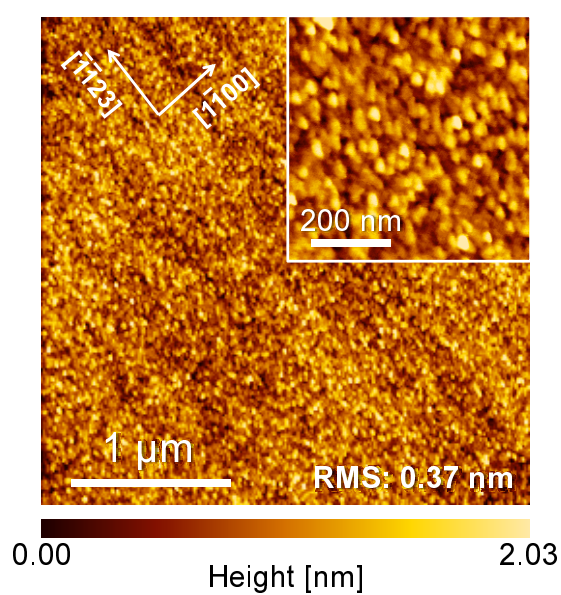
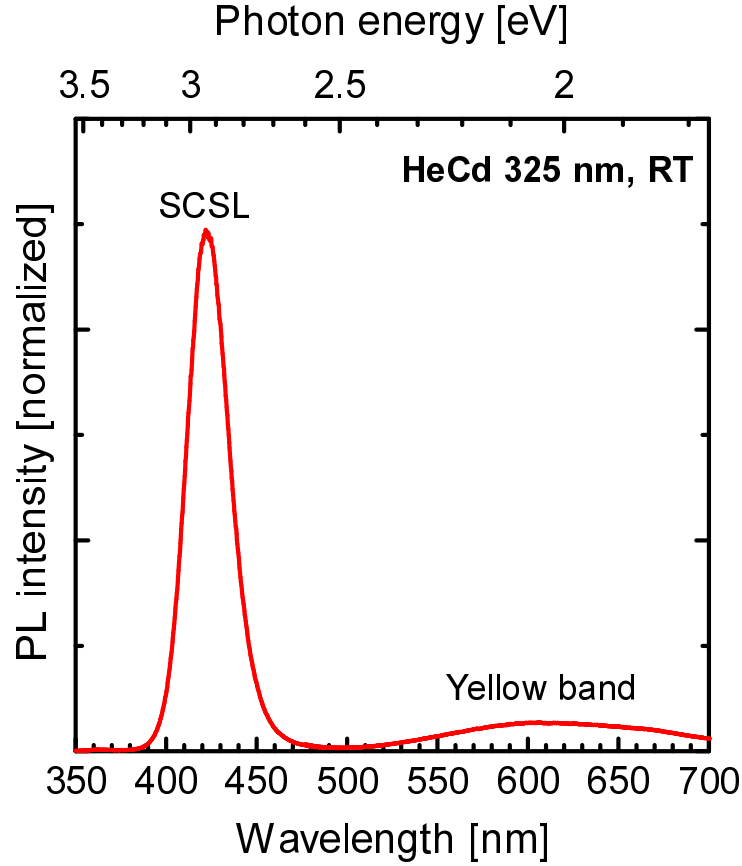


図 6.10  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL 表面の  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  AFM 像. 挿入図は同試料の拡大図.

図 6.11 (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/AlGaN SCSL の室温 PL スペクトル.

エネルギーは 2.94 eV (波長: 421 nm) であった. また, 600 nm 付近にピークを持つ深い準位 (イエローバンド) の発光が見られた.

ここで, SCSL の発光エネルギーが理論的に妥当かどうかについて議論するため, クローニッヒ・ペニーモデルを用いてミニバンド構造の解析を行った [190]. ここでは簡単のため, 内部電界はゼロとして計算を行った. クローニッヒ・ペニーモデルによれば, 超格子の分散関係  $E_{z'i}(k_{z'})$  は, 以下の式を解くことで与えられる,

$$\cos k_z(L_b + L_w) = (\gamma^2 - \alpha^2)/2\alpha\gamma \cdot \sinh \gamma L_b \cdot \sin \alpha L_w + \cosh \gamma L_b \cdot \cos \alpha L_w. \quad (6.3)$$

ここで,

$$\alpha = \{2m_w^* E_{z'i}(k_{z'})/\hbar^2\}^{1/2}, \quad (6.4)$$

$$\gamma = [2m_b^* \{\Delta E - E_{z'i}(k_z)\}/\hbar^2]^{1/2}, \quad (6.5)$$

である.  $L$ ,  $m^*$  はそれぞれ膜厚, 有効質量を表し, 添え字  $b$ ,  $w$  はそれぞれ障壁層, 井戸層を表す. 計算に用いたパラメータを表 6.3 に示す [58]. InGaN, AlGaN のバンドギャップに関しては, ボーイングパラメータをそれぞれ 0.8 eV, 1.4 eV として計算し [58], 有効質量に関しては

表 6.3 クローニッヒ・ペニーモデルによる解析に用いたパラメータ [58].

	AlN	GaN	InN
$E_g$ at 300 K	6.00	3.437	0.608
$m_e/m_0$	0.32	0.21	0.07
$m_{HH}/m_0$	3.36	1.89	1.56

線形補間を行った。(11 $\bar{2}2$ ) の成長方向の有効質量は現状では不明であるため、電子 ( $m_e$ ), 重い正孔 ( $m_{HH}$ ) とともに  $c$  軸方向の値で代用した。また、伝導帯と価電子帯のバンドオフセットの比を 7:3 と仮定した。これらの式を用いて In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N(1 nm)/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N(3 nm) SCSL に対して解析を行ったところ、遷移エネルギー (伝導帯ミニバンドの下端と価電子帯ミニバンドの上端のエネルギー差) は 3.22 eV (385 nm) となった。一方, InAlGaN 四元混晶としてバンドギャップを計算すると 3.54 eV (350 nm) となる。クローニッヒ・ペニーモデルの方が実験結果に比較的近いいため、作製した SCSL は超格子としての物性を有していると考えられる。しかしながら、依然として実験結果と計算結果の間には 280 meV もの差がある。

励起フォトルミネッセンス (Photoluminescence Excitation: PLE) 測定により In 組成 23%, 井戸幅 3 nm の (11 $\bar{2}2$ ) InGa<sub>0.8</sub>N/GaN SQW のストークスシフトを見積もったところ、240 meV であった [191]。この値と比較的良好な一致を示すため、上記の差は InGa<sub>0.8</sub>N のストークスシフトによるものである可能性が高い。

### 分光エリプソメトリ

(11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上にコヒーレント成長した InGa<sub>0.8</sub>N/AlGa<sub>0.2</sub>N SCSL の実際の屈折率に関する知見を得るため、分光エリプソメトリ測定を行った。測定には HORIBA UVISEL を用いた。本測定装置による測定結果の信頼性は第 2 章における (11 $\bar{2}2$ ) および ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN ホモエピタキシャル膜に対する実験結果で実証済みである。

測定した SCSL の屈折率の波長分散を図 6.12 に示す。周期的な振動が見られるが、これは表面と SCSL/GaN 界面で反射した光による干渉であると考えられる。干渉による影響を取り除くため、Kato-Adachi モデル [192] によるフィッティングを行った。その結果を実線で示す。また、同図には比較のために第 2 章で測定した (11 $\bar{2}2$ ) GaN ホモエピタキシャル膜の屈折率も示している。InGa<sub>0.8</sub>N/AlGa<sub>0.2</sub>N SCSL と GaN の屈折率を比較すると、2.7 eV 以下の領域で SCSL の方が屈折率が小さくなっている。GaN との屈折率差から考えると、これは Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>N の屈折率に相当する。このことと、コヒーレントに厚く成長することが可能なことから、青色よりも長波長領域における LD のクラッド層として有望であると言える。

このことを確認するために、従来の AlGa<sub>0.2</sub>N クラッド層を用いた場合と SCSL クラッドを用いた場合とで、LD の光閉じ込め係数を比較した。図 6.13(a) に示す LD 構造のうち、 $n$  型層側



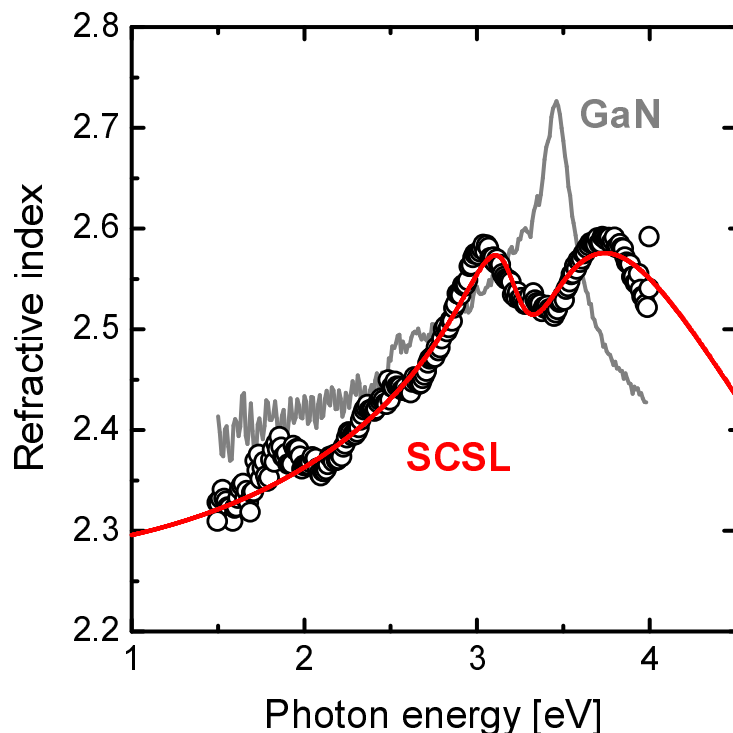


図 6.12 分光エリプソメトリによって測定した (11 $\bar{2}2$ ) GaN ホモエピタキシャル膜と (11 $\bar{2}2$ ) InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> SCSL の屈折率 (○). 実線はフィッティングにより干渉の影響を除去した結果を表す.

のクラッド層を Al<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N 280 nm または Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>N 460 nm とした場合の光閉じ込め係数を計算した. 前者は従来の構造であり, 臨界膜厚を超えない範囲で構造を設計している. 図 6.13(b) に示すように, この場合の光閉じ込め係数は, 0.79% であった. 一方, 後者は SCSL の屈折率と膜厚の実測値に対応した構造である. InAlGa<sub>N</sub> の屈折率の計算値と実測値には差があるため, ここでは AlGa<sub>N</sub> で代用した. 図 6.13 に示すように, このクラッド構造を用いた場合の光閉じ込め係数は 1.07% であり, 35% の改善が見られた. また, 伝搬モード分布を両方で比較すると, 図 6.13(c) の方が GaN 基板への漏れが少ないことが分かる. したがって, 本研究で作製した SCSL はクラッド層として有用である可能性が高いことが分かった.

## 6.2.5 さらに低屈折率化に向けた試み

ここまで SCSL を用いて屈折率を小さくすることに成功したが, クラッド層として用いるには, さらに屈折率を小さくすることが望ましい. そこで, AlGa<sub>N</sub> 層の Al 組成を 20% から 30% に増やすことを試みた. このときの Al/III 比は 0.5 である. このとき, 層間の力の釣り合いを保つために AlGa<sub>N</sub> 層の膜厚を先ほどの構造の 2/3 の 2 nm になるように設計した. また, 合計膜厚が 500 nm となるように周期を 172 とした. この試料に対する XRD  $2\theta/\omega$  ス

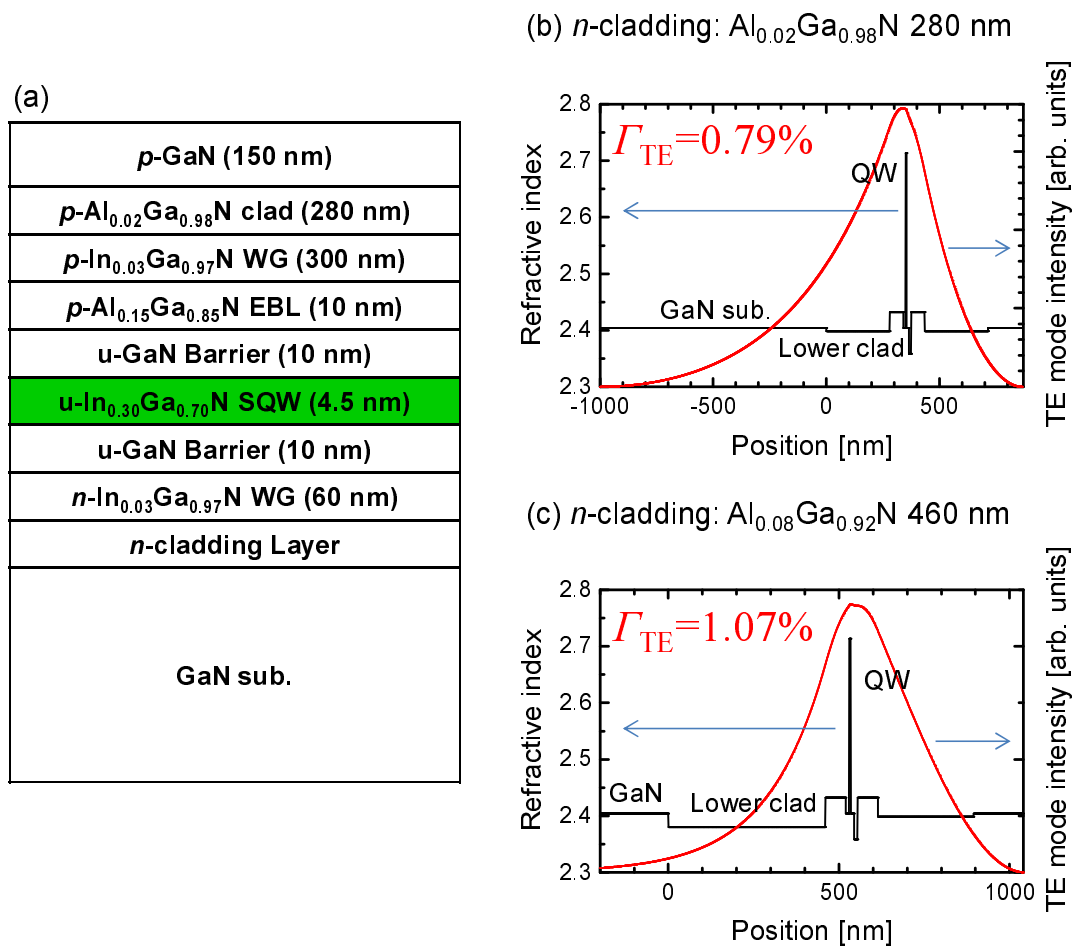


図 6.13 (a) 典型的なレーザ構造と、それに対して *n* 型層側のクラッド層を (b) Al<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>N 280 nm とした場合、(c) Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>N 460 nm とした場合の屈折率分布、伝搬モード強度、光閉じ込め係数の比較。後者は SCSL の屈折率と膜厚に対応した構造である。

キャンの結果と AFM 像をそれぞれ図 6.14(a), (b) に示す。合計膜厚が同程度であるにもかかわらず、先ほどの構造よりもサテライトピークが弱く、また表面が非常に荒れていることから、InGaN/AlGaN ヘテロ界面の平坦性が非常に悪いことが推測される。

応力補償構造であるにもかかわらず、界面が荒れてしまう例は、他材料で報告がある。InP 基板上の In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As MQW に関して、各層の応力 (歪) が釣り合っているにもかかわらず、その絶対値が大きいときにはむしろ構造が劣化してしまうことが報告されている [193]。

以上の結果から、In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N SCSL がベストな構造であると言える。そこで、第 6.3 節では、この構造をクラッド層として用いたレーザ構造の作製とその評価を行う。

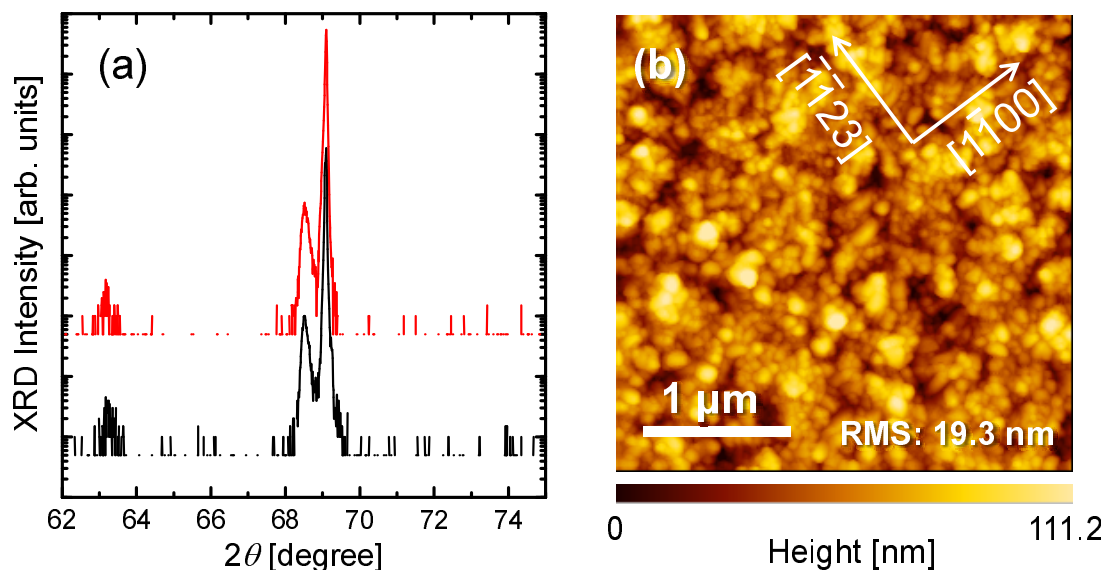


図 6.14 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N SCSL の (a) XRD $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルおよび (b) AFM 像.

## 6.3 SCSL クラッドを用いた LD の作製

(11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板の上に, InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> SCSL クラッド層を用いた LD の作製を試みた. SCSL は比較的低温で成長するため, ドナー型不純物が多く取り込まれ,  $p$  型化が難しいと懸念される. 光閉じ込めには  $n$  型層側の閉じ込め, つまり基板に光が逃げないことが重要であることから,  $p$  型クラッド構造には従来通りの AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> SL を用いることとした. この構造は臨界膜厚を超えないように設計されている. 以下ではその構造評価の結果について述べる.

### 6.3.1 XRD 測定

図 6.15 に, この試料の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルを示す. X 線の入射面が  $[1\bar{1}00]$  を含む配置 (配置 A) と,  $[\bar{1}\bar{1}23]$  を含む場合 (配置 B) の 2 種類の配置で測定を行った. 図 6.15(a) に示すように, 対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルには SCSL に由来するサテライトピークのほかに, 活性層である InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> DQW 由来のサテライトピークが見られる. これらのピークは配置 M, 配置 C\* のいずれにおいても観測された. DQW 由来のサテライトピークの位置と周期から構造を解析すると, InGa<sub>N</sub> QW の In 組成: 28.7%, 井戸幅: 4.0 nm と見積もられた. この構造は理論上は約 520 nm で発光する構造であり, 図 5.1 において目標とした構造を作製することができた.

また, 図 6.15(b), (c) に示すように, いずれの配置においても対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の  $\omega$  スキャンで

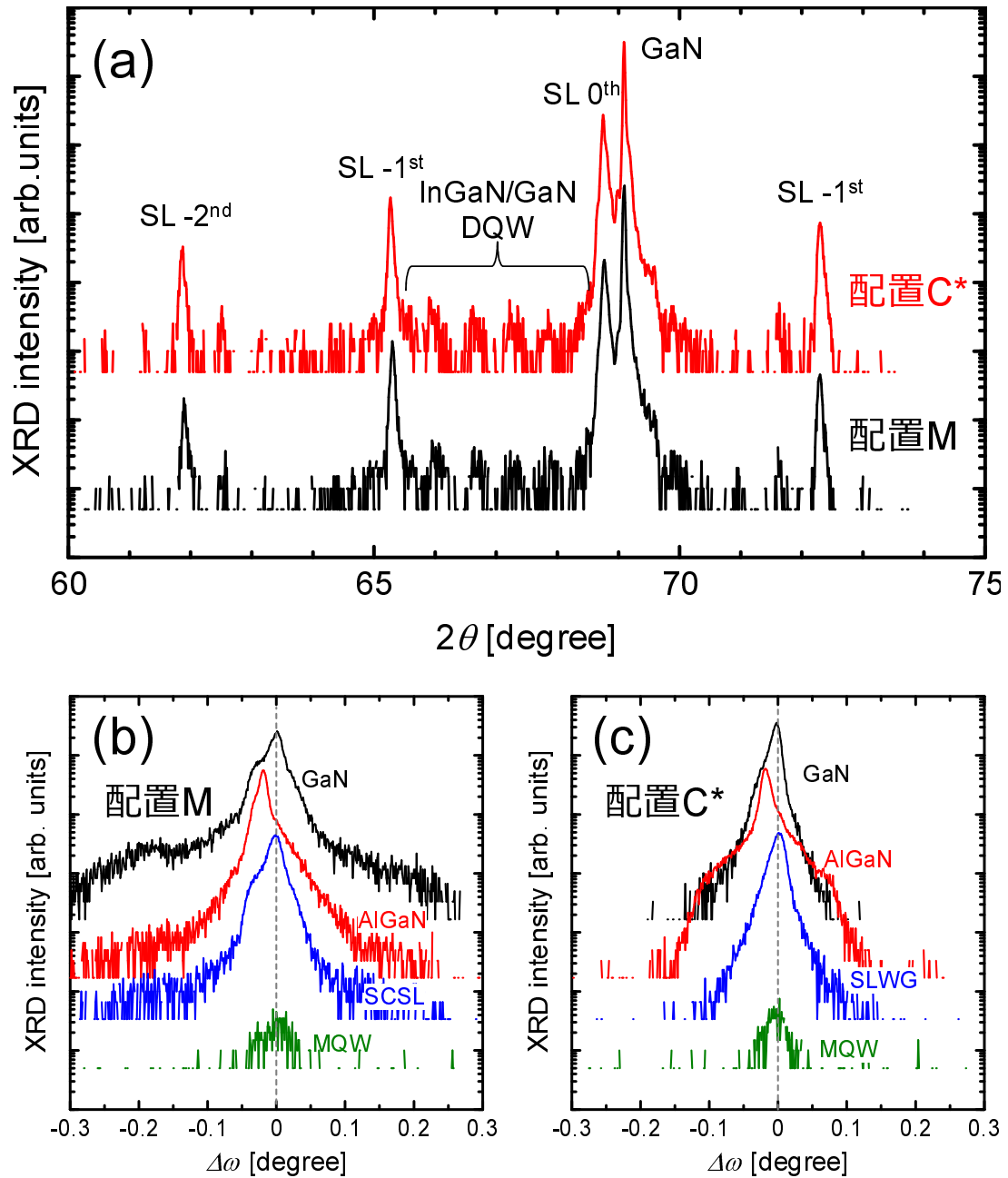


図 6.15  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL クラッド層を用いた LD 構造の (a) XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル. 配置 M, 配置 C\* の 2 通りで測定を行った. (b) 対称面  $(11\bar{2}2)$  の配置 M, (c) 配置 C\* における  $\omega$  スキャンプロファイル.

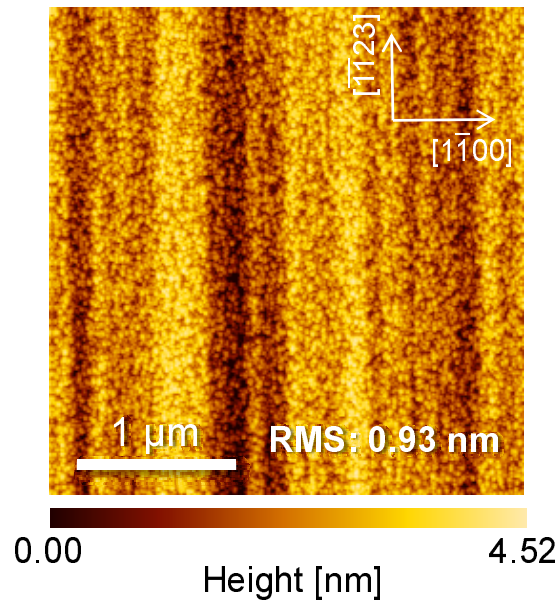


図 6.16 (11 $\bar{2}$ 2) InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> SCSL クラッド層を用いた LD 構造の AFM 像.

は各層の GaN に対する傾きは検出されなかったため、コヒーレント成長していることが確認できた.

### 6.3.2 AFM 測定

AFM 測定の結果を図 6.16 に示す. RMS 粗さは 1 nm 以下であり, 比較的平坦性は高いと言える. また, [11 $\bar{2}$ 3] 方向に沿ったファセット構造が見られる. これは  $\{n\bar{n}01\}$  で構成されていると考えられる.

### 6.3.3 断面 TEM 測定

活性層付近の断面 HR-TEM 像を図 6.17 に示す. TEM 測定は破壊測定であるため, 本節において XRD, AFM, PL 測定を行った試料とは異なる試料を用いた. ただし, QW 以外の構造はほぼ同じである. 各層とも, 非常に平坦なヘテロ界面を有している. 特に InGa<sub>N</sub> QW/GaN 障壁層界面が平坦であることから, 均一性の高い発光が期待される. また, InGa<sub>N</sub>/GaN SLWG, InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> SCSL に関しては, ほぼ設計通りの規則的な周期構造が観測されており, 制御性良く LD 構造の結晶成長を行うことに成功した.

### PL スペクトル

室温において (11 $\bar{2}$ 2)InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> SCSL クラッド層を用いた LD 構造の PL スペクトルを測定した. 励起光には InGa<sub>N</sub> LD(波長 405 nm, CW) を使い, InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> SCSL と

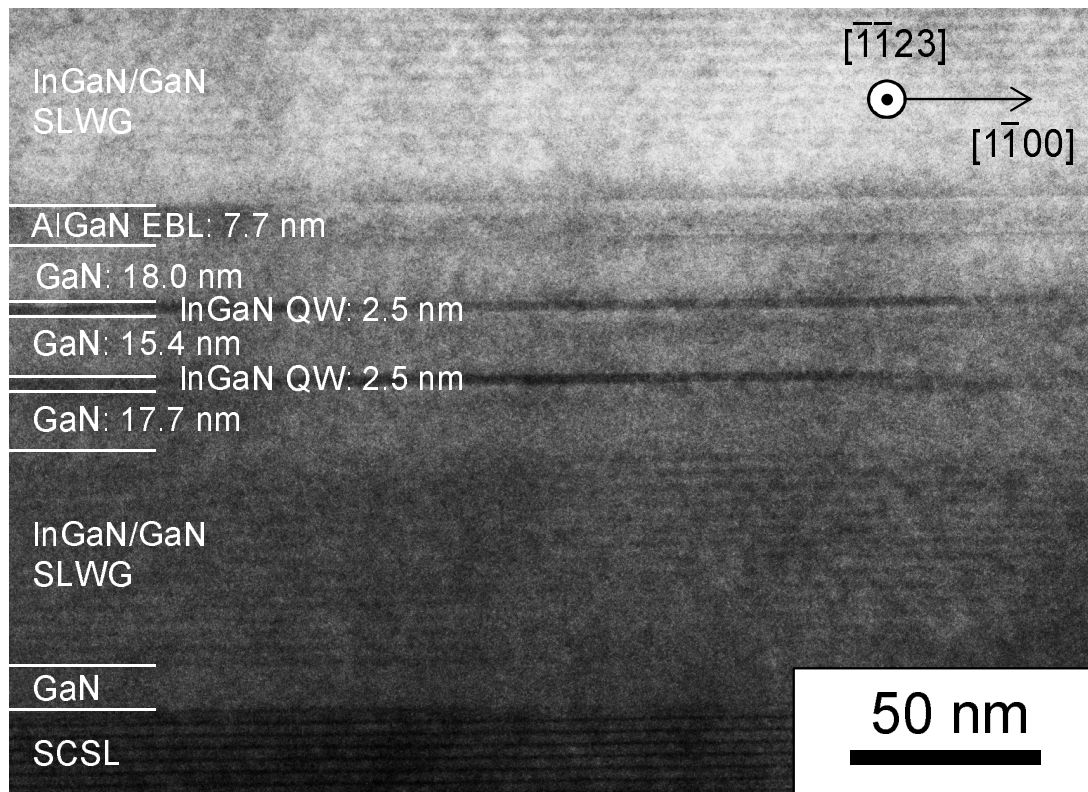


図 6.17 (11 $\bar{2}$ 2) InGaN/AlGaN SCSL クラッド層を用いた LD 構造の断面 HR-TEM 像.

InGaN/GaN DQW が励起される条件で測定を行った. その結果を図 6.18 に示す. 430 nm 付近に InGaN/AlGaN SCSL からの発光が見られる. また, QW からの緑色発光が観測され, そのピーク波長は 552.0 nm (2.25 eV), FWHM は 53.9 nm (217 meV) であった. 図 3.11 と比較すると, (11 $\bar{2}$ 2)InGaN QW の中では非常に均一な発光であることが分かる.

## 6.4 本章のまとめ

本章では, 歪エネルギーを蓄積せずに光閉じ込め効率を向上可能な構造として, InGaN/AlGaN SCSL を提案し, その作製および LD 構造への適用を試みた.

InGaN 層の圧縮歪に起因する力と, AlGaN 層の引っ張り歪に起因する力が釣り合うように SCSL を設計し, (11 $\bar{2}$ 2) GaN 基板上に約 460 nm の SCSL をほぼコヒーレントに成長させることに成功した. しかしながら, 高品質な SCSL を実現できる組成の範囲は限られている. 今回実験を行った範囲では, In 組成 20%, Al 組成 20% の組み合わせが最適であった.

作製した SCSL に対して, 屈折率を分光エリプソメトリにより実測したところ, 緑色領域で GaN よりも屈折率が小さいことが明らかになった. このことと, 厚膜を GaN 基板上にコヒーレントに成長できることから, クラッド層として適していることが示唆された. 実際に,

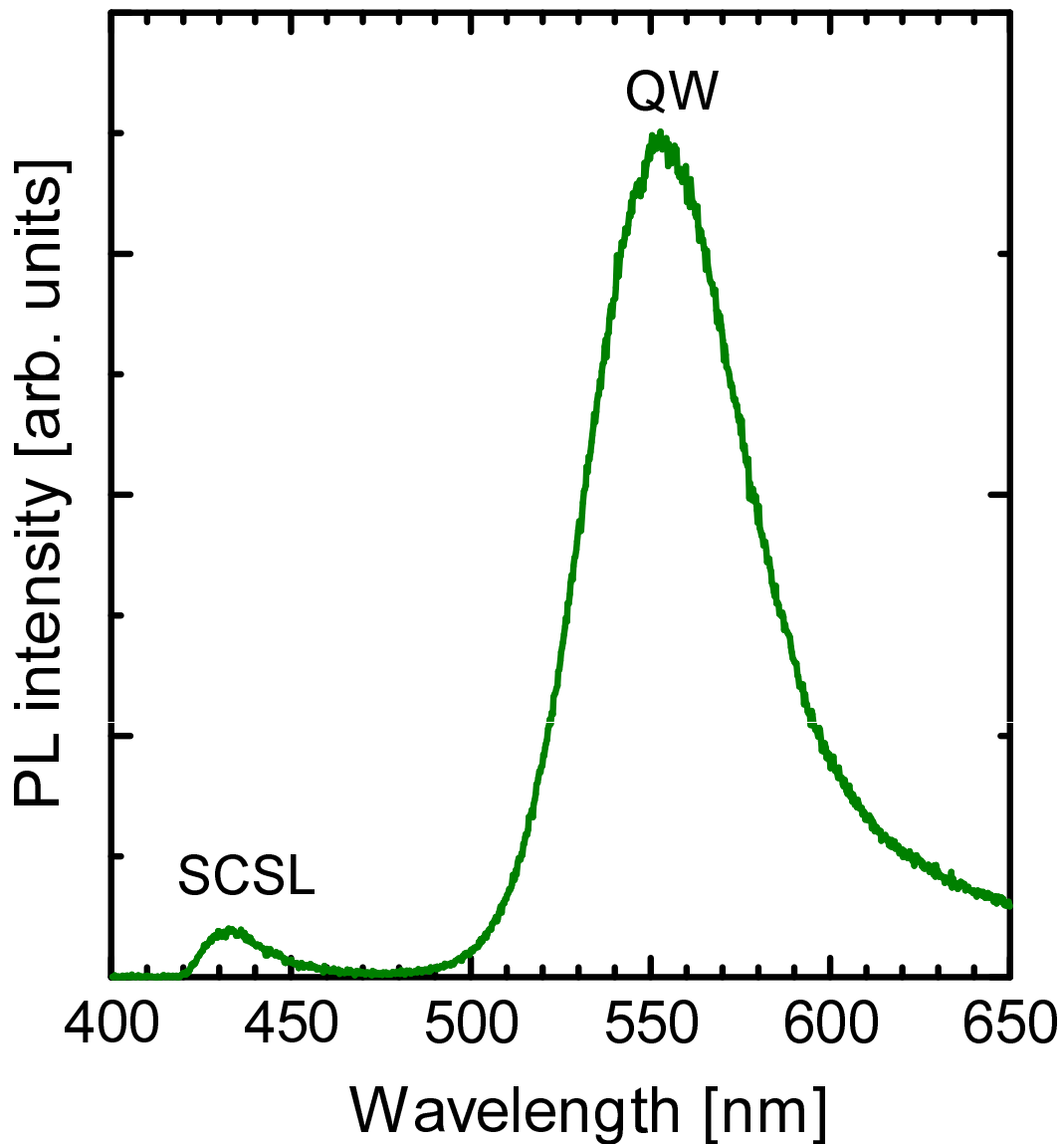


図 6.18  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL クラッド層を用いた LD 構造の室温 PL スペクトル.

AlGaN クラッド構造と光閉じ込め係数を比較したところ, 30% 以上の向上が確認された. したがって, InGaN 系 LD のクラッド層として適した特性を有していることを実証できた.

そこで,  $(11\bar{2}2)$  InGaN/AlGaN SCSL クラッド層を用いた LD 構造の作製を試みた. XRD 測定により,  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上への LD 構造のコヒーレント成長を確認することができた. また, 断面 HR-TEM 測定により, 極めて急峻な界面を有する超格子構造および InGaN/GaN QW が作製できていることを実証した. さらに, このような新規構造を用いて室温における緑色領域での発光を実現し, 本構造が緑色 LD の作製に適している可能性を示すことができた.



## 第 7 章

# 埋め込みボイドクラッドを用いた レーザ構造

### 7.1 埋め込みボイドクラッド層

もう 1 つの構造として、埋め込みボイドクラッド層を提案する。GaN の屈折率が約 2.4 であるのに対して空気の屈折率は 1 なので、埋め込みボイド構造を作製することで屈折率を大幅に低減できる可能性がある。実際に、多孔質 GaN の場合にはバルク GaN よりも屈折率が低下するという報告がある [194]。ただし、ボイドをきれいに埋め込めるか、ボイドと LD のエピタキシャル層との間隔をどれだけ詰められるかを検討する必要がある。 $m$  面 GaN 上へのフォトリソグラフィ結晶 LED を作製する際に、ボイドをきれいに埋め込むための成長条件について検討した例はあるが [195–197],  $(11\bar{2}2)$  に関しては報告が無く、本研究が初の試みである。

この構造の付加価値として、分布帰還型レーザへの応用が期待される。ストライプ状の埋め込みボイド構造を作製し、それに対して垂直な方向に導波させれば、屈折率の周期的な分布により定在波の波長が制限され、単一モード発振が可能となる。ただし、単一モード発振を実現するには波長と同程度の周期のボイドが必要となる。

#### 7.1.1 作製方法

埋め込みボイド構造の作製方法を図 7.1 に示す。作製手順は以下のとおりである。

1.  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板の上にヘキサメチルジシラザン (Hexamethyldisilazane: HMDS), リフトオフレジスト (LOR), フォトリソレジスト (S1813) を, この順にスピンコートにより塗布する。
2. フォトリソグラフィ (露光・現像) によりレジストのパターニングを行う。
3. Ni(100-200 nm) を蒸着する。



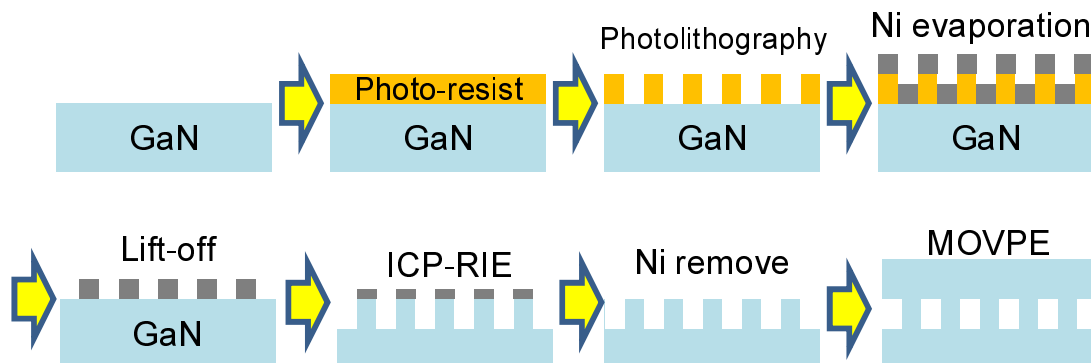


図 7.1 埋め込みボイド構造の作製方法.

4. Microchem 社製 Remover PG を用いて Ni をリフトオフする.
5. 反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) を行う. 用いたガスは  $\text{Cl}_2$  であり, 供給流量は 50 sccm とする. また, エッチング時の圧力を 0.6 Pa, バイアス電力を 300 W, ICP 電力を 400 W とする. この条件は, 当研究室で (0001) GaN の側壁を垂直に加工するために最適化されたものであり, エッチングレートは  $0.75 \mu\text{m}/\text{min}$  である.
6. 希硝酸 (10 wt%) に室温で 1 分間浸漬し, Ni を除去する.
7. 過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) と硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) の混合溶液 (Sulfuric Peroxide Mixture: SPM) によりレジストなどの残留有機物を除去する. 混合比は  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$  とし,  $80^\circ\text{C}$  で 10 分間浸漬する.
8. 第 2 章で示した方法で, MOVPE 成長を行う.

### 7.1.2 ボイド構造のストライプ方向依存性

このような手順で作製したストライプ状埋め込みボイド構造の SEM 像を図 7.2 に示す. このときの溝幅/テラス幅は  $5 \mu\text{m} / 5 \mu\text{m}$  であり, GaN の成長条件は,  $T_g = 950^\circ\text{C}$ ,  $V/\text{III}=1500$  とした. 図 7.2(a) のように, ストライプ方向を  $[1\bar{1}00]$  とした場合には, ボイドがきれいに埋め込まれており, なおかつ会合部が平坦に繋がっている. AFM により表面を測定したところ図 7.3 に示すように, 実際に会合部はなめらかに繋がっており, 段差は見られなかった.

一方, 図 7.2(b) のようにストライプ方向を  $[\bar{1}\bar{1}23]$  とした場合には, ボイドはかろうじて残っているものの, かなり小さくなってしまっている上に, 会合部に  $\{1\bar{1}01\}$  と思われる斜めのファセットが形成されており, この上に LD 構造を作製するのには適さない. したがって, 埋め込みボイドを形成するには  $[1\bar{1}00]$  方向のストライプが適していることが分かった.

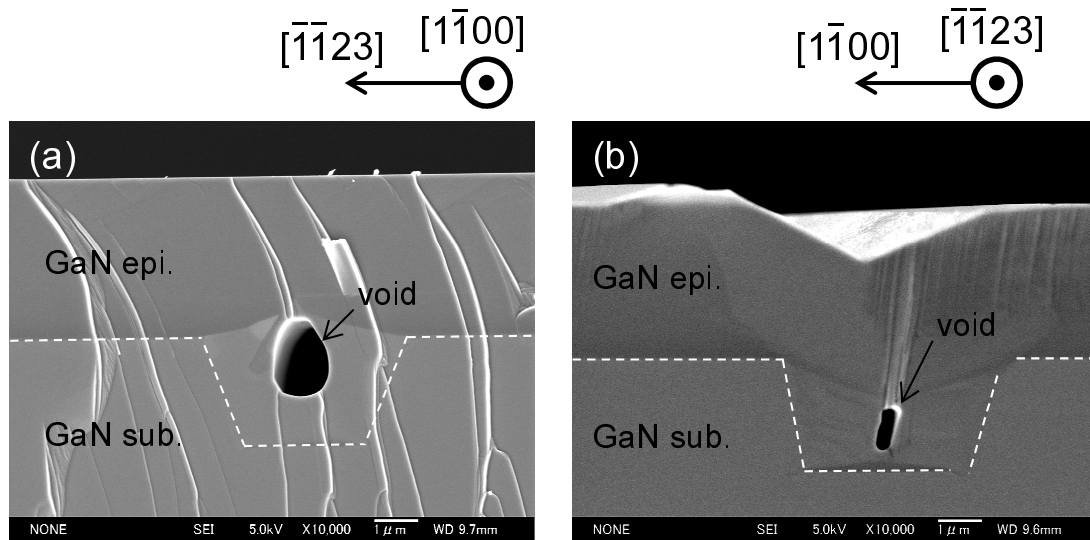


図 7.2  $(11\bar{2}2)$  GaN ホモエピタキシャル膜によって埋め込んだストライプ状ボイドの SEM 像. (a)  $[1\bar{1}00]$  方向のストライプ, (b)  $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のストライプ.

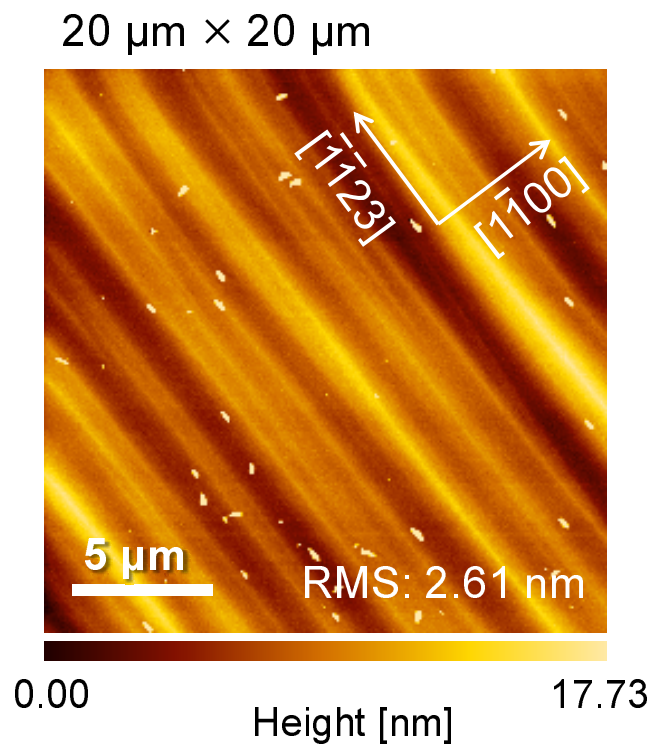


図 7.3  $[1\bar{1}00]$  方向の溝幅:  $5\ \mu\text{m}$ / テラス幅:  $5\ \mu\text{m}$  埋め込みボイド構造表面の AFM 像. 測定領域は  $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$  であるため, 少なくとも会合部が 1 列含まれている.

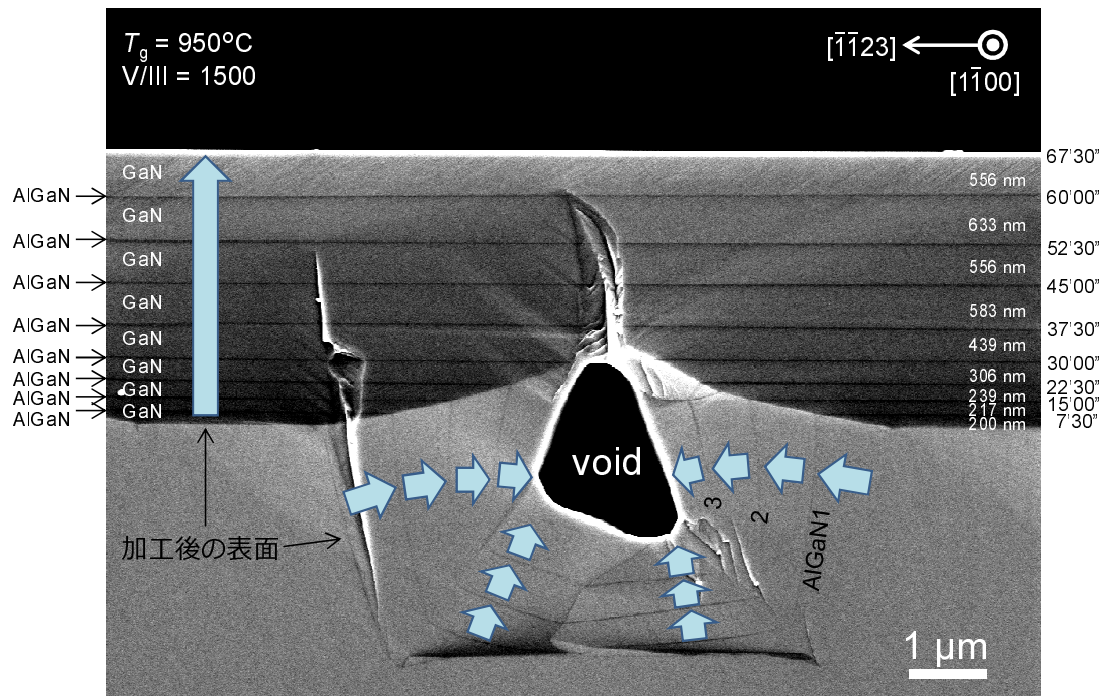


図 7.4  $[1\bar{1}00]$  方向のストライプ加工を施した  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板への GaN ホモエピタキシによるボイド形成過程. GaN の成長時間 7 分 30 秒ごとに AlGaIn マーカーを 20 nm 挿入した. 図中で黒く見える線が AlGaIn である.

### 7.1.3 ボイド構造の形成過程

伝搬する光を効率よく閉じ込めるためには, LD 構造とボイドとの距離をなるべく短くするのが望ましい. そこで, 最適な成長時間を見積もるために成長中のボイドの形成過程を調べた. 結晶成長中に断面形状をその場観察することはできないため, ストライプ状に溝加工を施した  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板の上に GaN を成長する際に, 7 分 30 秒ごとに AlGaIn (Al 組成約 10%) マーカーを約 20 nm 挿入して成長を行った. 成長条件は, 平坦な  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板におけるホモエピタキシの最適条件 (V/III 比: 1500, 成長温度:  $950^{\circ}\text{C}$ ) を採用した. この条件での成長レートは約  $2\text{ }\mu\text{m/h}$  であるため, 7 分 30 秒では約 500 nm となる. 溝幅/テラス幅が  $5\text{ }\mu\text{m}/5\text{ }\mu\text{m}$  のときのボイド形成過程を図 7.4 に示す. エッチング深さは約  $3\text{ }\mu\text{m}$  とした. 図中で黒く見える線が AlGaIn である. 4 周期目と 5 周期目の AlGaIn の間でボイドが埋め込まれていることから, ボイドを完全に埋め込むには GaN を約 35 分間成長する必要があることが分かった.

テラス上からは基板表面と垂直方向に,  $(11\bar{2}2)$  面を保ったまま成長が進行している. この領域では, 加工を施していない  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板へのホモエピタキシと同様, エピ層のコントラストが基板に比べて暗くなっているため, 高密度の酸素が混入していることが示唆される. 一方, 溝の内部においては, 側壁からの成長が支配的であり, ボイドが埋め込まれていく様子が

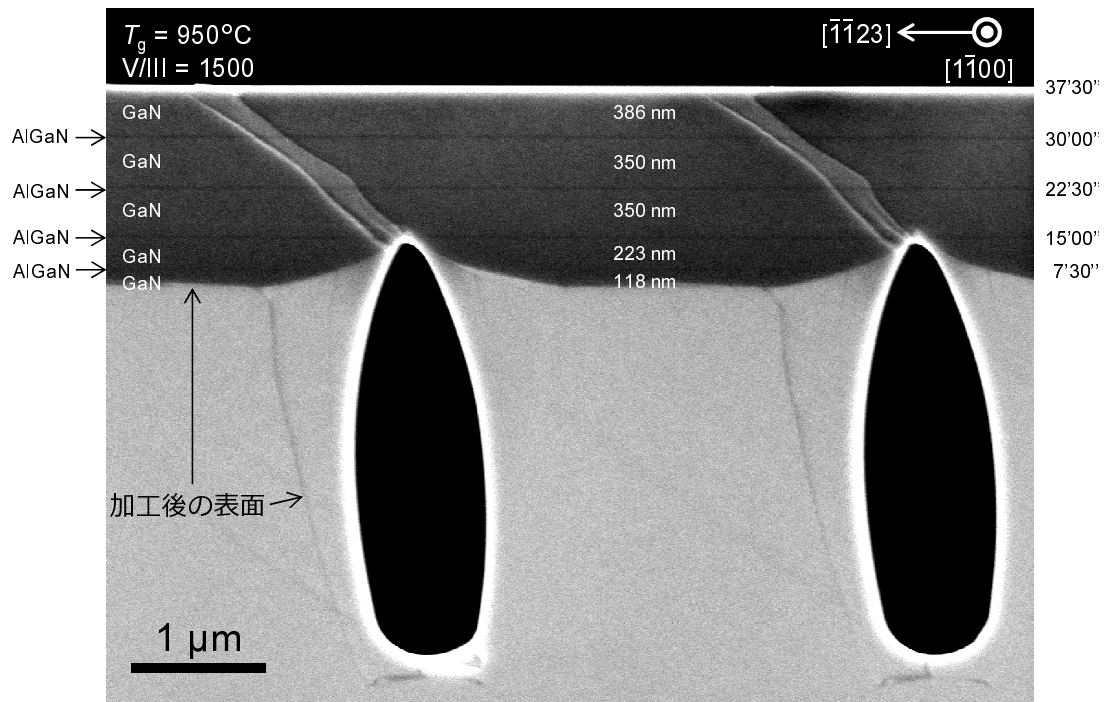


図 7.5  $[1\bar{1}00]$  方向のストライプ加工を施した  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板への GaN ホモエピタキシンによるボイド形成過程. GaN の成長時間 7 分 30 秒ごとに AlGaIn マーカーを 20 nm 挿入した. 図中で黒く見える線が AlGaIn である.

見られた. 溝内部から成長している領域では, 基板とほぼ同じコントラストになっているため, 不純物密度は平坦膜に比べて極めて少ないことが示唆される.  $(11\bar{2}2)$  ではない側壁から成長することにより, 不純物密度が劇的に低減したと考えられる. この結果から, オフ角のついた基板を使用することで不純物密度を低減できると期待される.

次に, 同様の実験を  $2\ \mu\text{m}/2\ \mu\text{m}$  ストライプに対して行った. その結果を図 7.5 に示す.  $5\ \mu\text{m}/5\ \mu\text{m}$  ストライプのときと比べて, ボイドが埋め込まれるのに要する時間を約 15 分に短縮することができた. また, それによりボイドの大きさが大きくなると共に, ボイド/GaN の面積比を大きくすることができた. したがって, 実効的屈折率を小さくすることができると考えられる.

ストライプの幅をさらに小さくすれば, ボイド/GaN の面積比をより大きくすることができると期待されるが, 本研究で使用したフォトリソグラフィで行える範囲では  $2\ \mu\text{m}/2\ \mu\text{m}$  のスケールが限界である. したがって, 本研究では  $2\ \mu\text{m}/2\ \mu\text{m}$  のストライプを用いて形成した埋め込みボイド構造を LD のクラッド層として採用する. さらに細かいパターンを作製するには, 電子ビームリソグラフィの利用が考えられる.

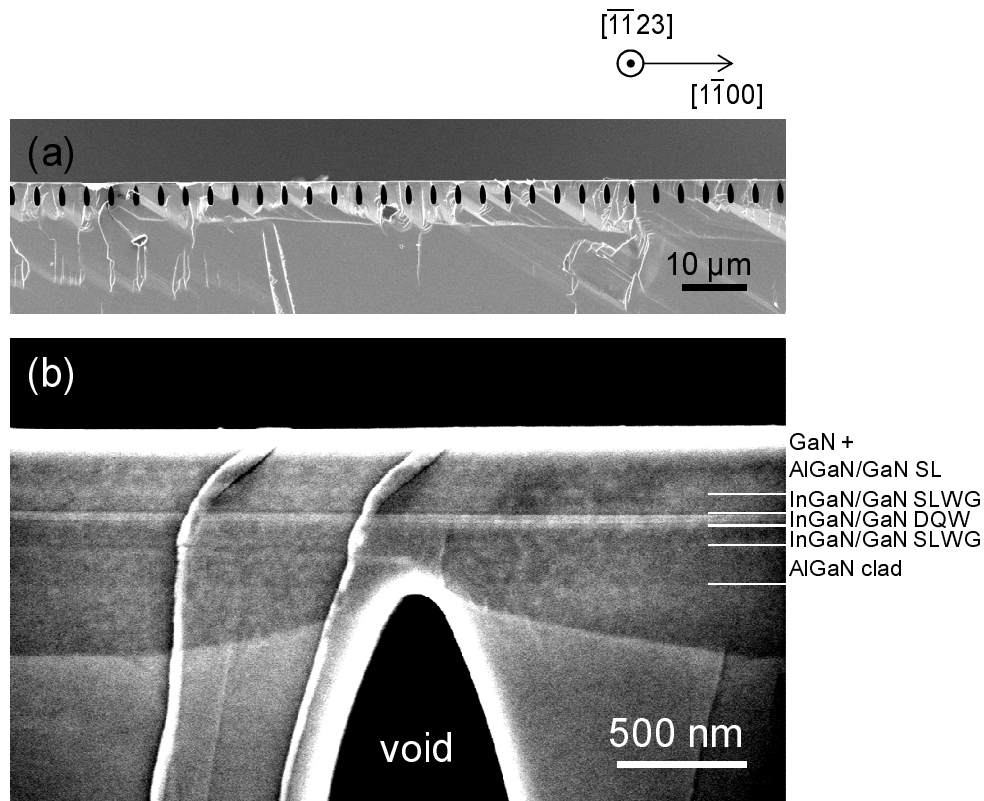


図 7.6 埋め込みボイドクラッドを用いた LD の断面 SEM 像. (a) 広域および (b) LD 構造付近の拡大図.

## 7.2 埋め込みボイドクラッドを用いた LD の作製

埋め込みボイドクラッドを用いた LD の作製を試みた. ストライプ方向は  $[1\bar{1}00]$  とし, 溝幅, テラス幅はそれぞれ  $2\ \mu\text{m}$ ,  $2\ \mu\text{m}$  とした. 以下ではその構造評価の結果について述べる.

### 7.2.1 断面 SEM

作製した LD 構造の断面 SEM 像を図 7.6 に示す. 図 7.6(a) に示すように, 良好な周期性を持つボイド構造が作製できている. また, その上に平坦な界面を有する LD 構造が成長しているのが図 7.6(b) から分かる. 第 7.1.3 節でボイドの成長過程について詳細に調べたことにより, ボイドが埋め込まれた直後に LD 構造を作製できるようになったため, 光閉じ込めの効果を高められる可能性が高い.



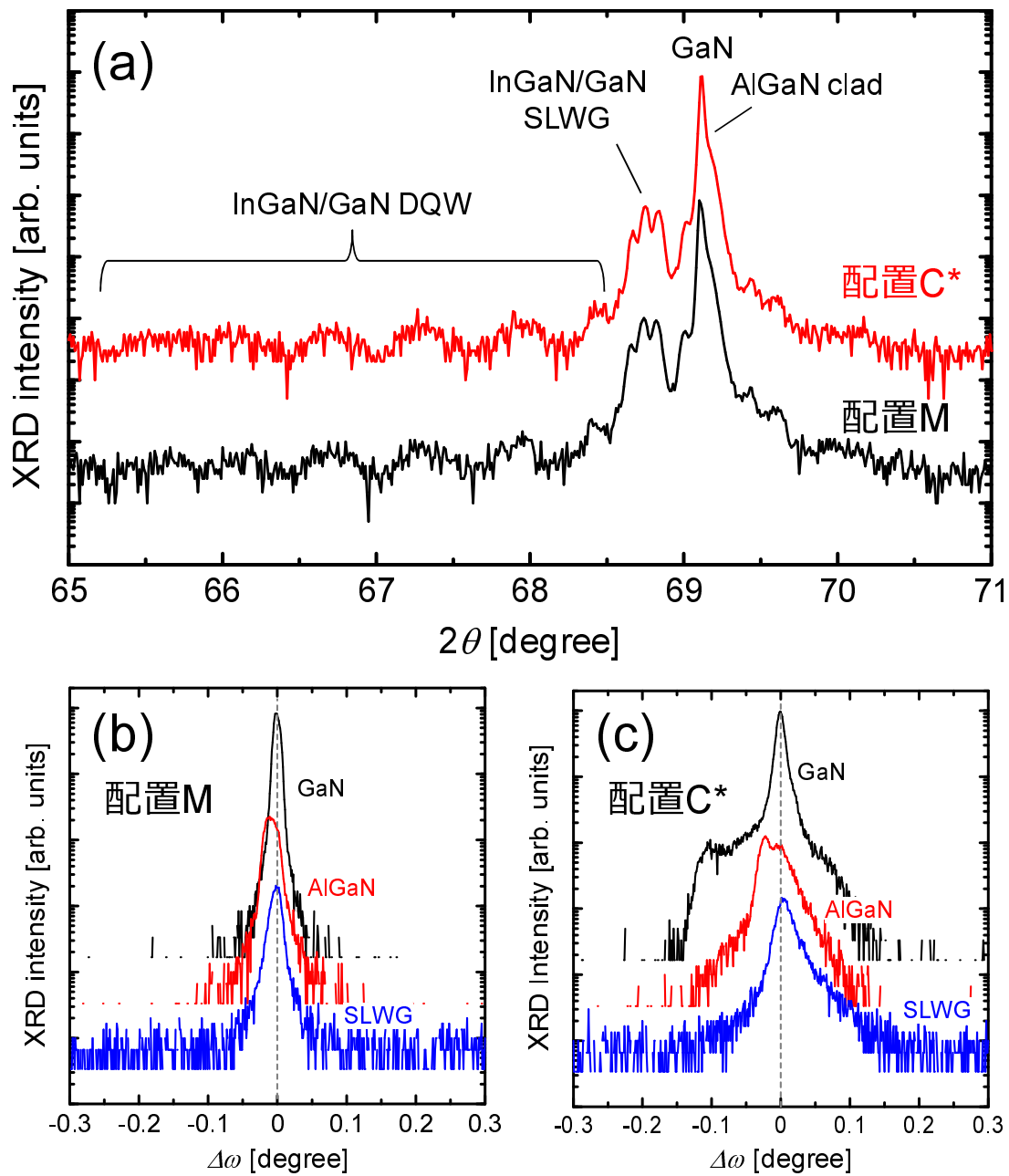


図 7.7 埋め込みボイドクラッド層を用いた LD 構造の (a) XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイル. 配置 M, 配置 C\* の 2 通りの配置で測定を行った. (b) 対称面 (11 $\bar{2}2$ ) の配置 M, (c) 配置 C\* における  $\omega$  スキャンプロファイル.

### 7.2.2 XRD 測定

次に, 同試料の XRD  $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルを図 7.7 に示す. 配置 M と, 配置 C\* の 2 種類の配置で測定を行った. 図 7.7(a) に示すように, M, C\* いずれの配置においても InGaN/GaN DQW に由来するサテライトピークが観測され, 周期構造ができていることが分

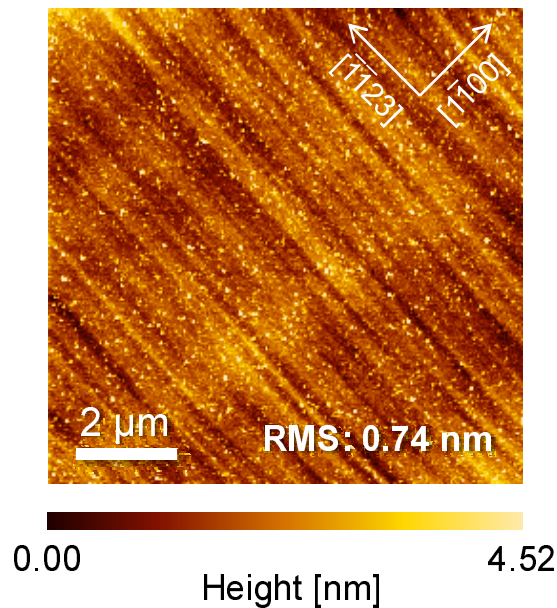


図 7.8 埋め込みボイドクラッド層を用いた LD 構造の AFM 像.

かる.

また, 図 7.7(b), (c) に示すように,  $\omega$  スキャンでは LD 構造の傾きを検出することはできなかったため, コヒーレント成長していることが示唆される.

DQW 由来のサテライトピークの位置と周期から構造を解析すると, InGa<sub>0.33</sub>N QW の In 組成: 33.2%, 井戸幅: 4.0 nm と見積もられた. この構造は理論上は約 550 nm で発光する構造である. 一方, この構造は臨界膜厚を理論上は超えてしまっている. しかしながら, XRD 測定の結果からはコヒーレント成長を示唆する結果が得られているため, 膜厚か In 組成のいずれかを大きく見積もっている可能性がある.

### 7.2.3 AFM 測定

表面平坦性の評価を行うため, AFM 測定を行った. 埋め込みボイドクラッド層を用いた LD 構造の AFM 像を図 7.8 に示す.  $[1\bar{1}00]$  方向に沿った周期的な構造が見られるが, これはボイド上でわずかに構造が盛り上がっていると考えられる. しかし, この領域全体の RMS 粗さは 0.74 nm であり, 平坦性は良好であると言える.

### 7.2.4 埋め込みボイドクラッド構造を有する LD 構造の発光分布

図 7.9(a) に, 埋め込みボイドクラッド構造を有する LD の蛍光顕微鏡像を示す. 室温において緑色で発光している様子が観測された. しかしながら, ボイドと同様の周期で発光分布に何らかの変化が生じていることが分かる. この変化を定量的に調べるため, 顕微 PL 測定を行っ

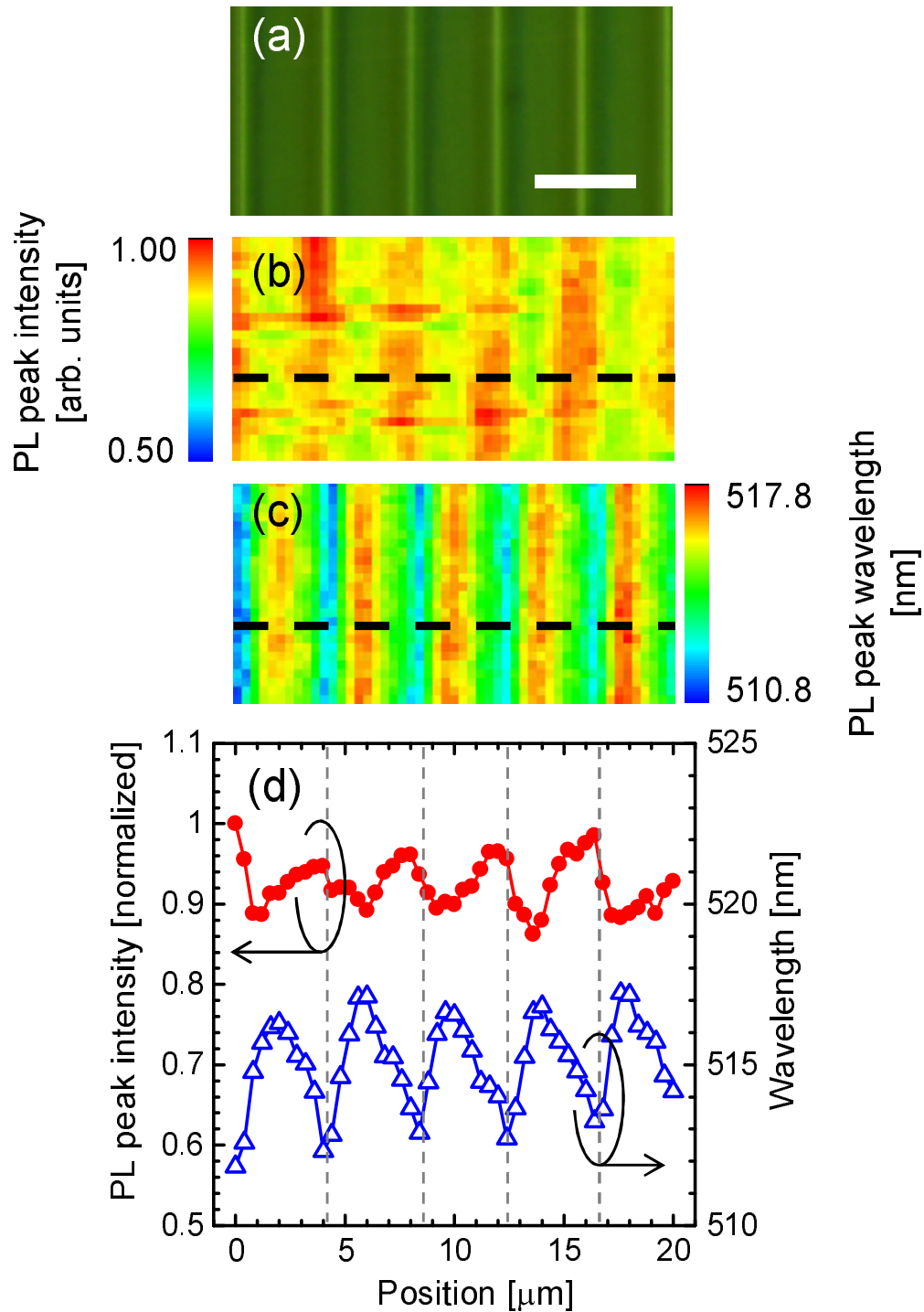


図 7.9  $2\ \mu\text{m}/2\ \mu\text{m}$  パターンの埋め込みボイドクラッド構造を有する LD の (a) 蛍光顕微鏡像, (b) 同領域の PL ピーク強度マッピング, (c) PL ピーク波長マッピング, (d) 破線で示した領域における PL 強度および波長のラインプロファイル. スケールバーは  $4\ \mu\text{m}$  を表す.



た．対物レンズには，倍率 100×，N.A. 0.95 のものを用い，測定は室温で行った．PL ピーク強度と PL ピーク波長の顕微 PL マッピング像をそれぞれ図 7.9(b), (c) に示す．蛍光顕微鏡像で筋状に見えていた領域では，他の領域と比べて発光強度が強く，発光波長が短くなっていることが分かった．図 7.9(d) には，マッピング像の中に示した破線に沿った発光強度・発光ピーク波長を示す．発光強度と発光ピーク波長の関係がより明瞭になった．

これらのことから，ボイド上では発光強度が強く，発光波長が短波長になっていると考えられる．発光波長が短波長になったのは，In の取り込み効率が低下したか，歪の低減によって内部電界が減少したためであると推測される．また，発光強度が強くなったのは，内部電界が減少したために輻射再結合確率が向上したか，あるいは光取り出し効率が向上したと考えられる．

このように，埋め込みボイドクラッド構造上の LD では，発光強度および波長に分布が生じることには注意を払わなければならない． $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向にキャビティを作製する場合には，キャビティと埋め込みボイド構造が垂直になるため，発光分布の影響を避けることができない．一方， $[1\bar{1}00]$  方向にキャビティを作製する場合には，キャビティと埋め込みボイド構造が平行になるため，発光分布のスケールよりも小さいストライプ幅のデバイスをボイドの直上に作製すれば影響を最小限に抑えられる．

### 7.3 本章のまとめ

空気の屈折率が 1 であることを利用して，ボイドを埋め込むことにより実効的な屈折率を下げることを試みた．その作製方法として， $(11\bar{2}2)$  GaN 基板に対し，フォトリソグラフィ，RIE によりストライプ状の周期溝加工を施した後，MOVPE により GaN を成長し，ボイドを埋め込んだ．

ストライプ方向を  $[1\bar{1}00]$  または  $[\bar{1}\bar{1}23]$  の 2 種類とし，GaN を成長させたところ， $[1\bar{1}00]$  方向のストライプの場合にはボイドがきれいに埋め込まれ，しかも会合部は平坦であった．さらに，溝内部の成長領域は基板と同様のコントラストであり，不純物密度の大幅な低減が示唆された．

一方， $[\bar{1}\bar{1}23]$  方向のストライプの場合にはボイドは埋め込まれるものの，その大きさは非常に小さく，会合部には  $(1\bar{1}01)$ ， $(\bar{1}101)$  ファセットが形成されるため，LD 構造のクラッドとしては適さないことが明らかになった．

また，AlGaN マーカーを用いてボイドが埋め込まれる過程を調べた．ボイドが埋め込まれるのに要する時間を正確に知ることができたため，埋め込みボイドクラッド層と活性層の間の距離を制御できるようになった．ストライプの構造としては，幅が小さい方が早くボイドが埋め込まれるため，有利である．

埋め込みボイド構造の上にレーザ構造を作製した場合，ボイドの直上では，それ以外の部分に比べて相対的に発光波長が短く，発光強度が強くなっていることが顕微 PL 測定により明ら

かになった。したがって、LD 作製の際には、構造によっては悪影響をおよぼす可能性もあるため、注意が必要である。



## 第 8 章

# 結論

### 8.1 本研究で得られた成果

本研究では、緑色 LD の実現に向けて、歪多層構造の設計と作製手法について検討を行った。その過程で得られた成果を以下に記す。

#### 8.1.1 $(11\bar{2}2)$ と $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$ の成長特性の違い

$(11\bar{2}2)$  および  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  GaN 基板上への GaN または InGaN の MOVPE 成長を行い、面方位の違いがエピタキシャル成長に及ぼす影響を明らかにした。

アンドープ GaN のホモエピタキシに関しては、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  の方が平坦な表面を得られる成長ウィンドウが広いことと、意図しない不純物が混入しにくいことから、優れていると言える。一方、 $(11\bar{2}2)$  GaN は O が混入しやすいが、Mg ドーピングの制御性という点では  $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  に勝ることが分かった。

InGaN のエピタキシャル成長に関しては、In の取り込み効率が高いことと、InGaN/GaN ヘテロ界面の平坦性が高いという点で、 $(11\bar{2}2)$  の方が LD の活性層として優れていることが分かった。また、過去に報告されているように偏光スイッチ特性を示し、劈開面を LD のキャビティミラーとして用いることができる可能性を示すことができた。

一方、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN/GaN MQW ではヘテロ界面に QD ライクな構造が形成されていることが分かった。このような構造を反映して、 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})$  InGaN QW は従来の偏光スイッチ特性を示さないこと、室温における PL の FWHM が  $(11\bar{2}2)$  と比較して大きいことなどから、LD 構造には適さないと考えた。しかしながら、長波長領域の IQE は高いため、LED としては有用である。

これらの結果から LD の作製には  $(11\bar{2}2)$  の方が適していると判断し、 $(11\bar{2}2)$  のみを用いることにした。

### 8.1.2 非極性面の異方性を考慮した臨界膜厚モデル

本研究では非極性面上のヘテロ構造の臨界膜厚を明らかにするため、従来のモデルをベースとしてウルツ鉱構造が持つ異方性と、非極性面特有の面内異方性の両方を考慮した臨界膜厚モデルを構築した。

このモデルによって計算した臨界膜厚は、 $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上に成長した InGa $\bar{\text{N}}$  単層膜および SQW の格子緩和をうまく説明できることから、モデルの正しさが実証された。また、InGa $\bar{\text{N}}$ /GaN MQW に関しては、MQW 全体を 1 つの膜と見なすことで単層膜と同様に扱えることを明らかにした。

我々が構築した臨界膜厚モデルは汎用性が高いため、窒化物半導体だけにとどまらず、異方性を持った様々な材料に適用することができると考えられる。また、MQW に対する考え方は、LD のような複雑な多層構造にも適用することができるため、LD の設計に大いに役立つと期待される。

### 8.1.3 LD 構造の設計指針の確立

我々が構築した臨界膜厚モデルは、非極性面上への LD 構造の設計指針を与えることができる。

InGa $\bar{\text{N}}$  QW 活性層の構造に関して、臨界膜厚と発光波長の理論値を照らし合わせることで、最適な構造について議論することができる。また、LD 構造全体を 1 つの膜と見なすことで、コヒーレント成長可能な構造を設計することができる。

その結果、緑色で発光する InGa $\bar{\text{N}}$  QW 活性層を有する LD 構造を  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上にコヒーレント成長させることができた。また、作製した LD 構造を用いてデバイス化を行い、電流注入による緑色発光を得ることができた。しかしながら、光励起・電流注入のいずれにおいても緑色領域でのレーザ発振には至らず、従来の AlGa $\bar{\text{N}}$  クラッド層では光閉じ込めが不十分である可能性が指摘された。

### 8.1.4 光閉じ込め向上のための新規クラッド構造の提案

光閉じ込めを向上させるため、LD 構造全体の応力バランスには影響を与えずに厚く成長でき、しかも屈折率を GaN ないしは AlGa $\bar{\text{N}}$  よりも小さくできる構造を提案し、その有用性について検討した。

その 1 つが InGa $\bar{\text{N}}$ /AlGa $\bar{\text{N}}$  SCSL であり、InGa $\bar{\text{N}}$  層と AlGa $\bar{\text{N}}$  層に加わる力が釣り合うように、緻密に構造を設計した結果、膜厚が 460 nm の InGa $\bar{\text{N}}$ /AlGa $\bar{\text{N}}$  SCSL を  $(11\bar{2}2)$  GaN 基板上にコヒーレント成長させることができた。その上、緑色領域における屈折率は GaN よりも

小さくなっていることを実証し、クラッド層としての適性を見出すことができた。

もう 1 つの構造が埋め込みボイド構造であり、そのストライプ方向や埋め込みにかかる時間について検討を行った結果、表面の平坦性を損なわずに、GaN 内部にボイドを埋め込むことができた。

さらに、これらの新規クラッド構造を用いて緑色で発光する LD を (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上にコヒーレント成長させることができた。しかしながら、埋め込みボイド構造の上に成長した InGa $\bar{N}$  QW の発光には、ボイドの周期に対応した発光強度および発光波長の分布が生じるため、デバイス作製時の注意点が指摘された。

今後の課題として、本構造ではまだ  $pn$  伝導制御がなされていないことから、不純物添加によりダイオード構造を作製し、電流注入発光特性を調べることが指摘された。

## 8.2 今後の展望と課題

本研究では、以上のような成果を得ることができたが、目標とする緑色 LD の実現には至らなかった。そこで、本節では緑色 LD を実現するための方策について論じる。

### 8.2.1 新規クラッド構造の可能性

本研究では、光閉じ込め向上のための新規クラッド構造を提案した。このうち InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$  SCSL は、非常に急峻な界面を有している上に、半極性 (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に厚膜をコヒーレント成長させることができる。さらに、屈折率を GaN よりも小さくすることができるため、InGa $\bar{N}$  系 LD のクラッド層として適している。光閉じ込め係数の計算結果からもこの構造の有用性は支持されている。

一方、埋め込みボイド構造を用いると、その上に作製した InGa $\bar{N}$  QW の発光強度および発光波長に分布が生じることが指摘された。また、ボイド構造における光の散乱も懸念される。したがって、活性層の均一性が求められる LD の作製には、やや不適である。

以上の検討から、InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$  SCSL クラッドを用いることで緑色 LD の実現が大いに期待される。

しかしながら、この構造を用いて実際に LD を作製するにあたっては、課題がいくつか残されている。次節では、その課題と解決策について述べる。

### 8.2.2 緑色 LD を実現するための課題

#### [1 $\bar{1}00$ ] 方向に伝搬するモードに対する利得の向上

本研究では、(11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$  QW 活性層の構造として、図 5.1 において In 組成が少なめで、井戸幅が厚めの構造を用いることを提案した。一方で、In 組成を多くして、井戸幅を薄くする

方向性も考えられる。In 組成を多くすることで価電子帯間のエネルギー差が大きくなり、1つのバンドにキャリアが集中しやすくなると予想される。また、臨界膜厚の観点でも余裕ができるので、ガイド層やクラッド層の設計自由度が向上すると期待される。

### 自由キャリア吸収の抑制

LD において、自由キャリア吸収は損失となる。(11 $\bar{2}2$ ) の場合には、ドナー型不純物を取り込まれやすいため、生成した自由電子によって自由キャリア吸収が引き起こされてしまう可能性が高い。実際に、第 2 章ではそのことを示唆する実験結果を分光エリプソメトリによって得ている。

この問題を解決するには、2つの方針が考えられる。

- (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上へのエピタキシャル成長において不純物の混入を抑制する
- ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN 基板上へのエピタキシャル成長において InGa $\bar{N}$ /GaN ヘテロ界面の平坦性を向上させる

前者に関しては、NH $_3$  純化装置の導入がまず考えられる。また、埋め込みボイド構造の作製において、溝内部の側壁から成長している領域では不純物密度が極めて少なくなっていることを示唆する結果を得た。このことから、 $c$  面ステップが出現するようにオフ角を付けた (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板を使用することで、不純物濃度が劇的に低減すると期待される。

後者に関して、第 3 章では ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) InGa $\bar{N}$ /GaN MQW の成長において、InGa $\bar{N}$  よりも窒素雰囲気下で成長した GaN 障壁層に界面平坦性を損なう原因があることが指摘されている。そのため、GaN 障壁層の成長条件の改善によって、平坦性を改善できる可能性がある。

### GaN の $p$ 型化とオーミック電極の作製

本研究で実験を行った範囲では、LD の立ち上がり電圧が高く、電流注入発振に至るまでに熱により素子が破壊されてしまった。その主な原因は  $p$  型 GaN および電極にある。断面 SEM 像を見る限り  $p$  型になっている兆候はあるが、原因不明のリーク電流に妨げられてホール効果測定を行うことすらままならない状況である。半極性  $p$  型 GaN と電極間の電氣的接触に関する物理機構を明らかにし、オーミック接触を得ることが望まれる。

## 8.3 結言

本研究において、緑色 LD を目指す過程で明らかになった知見は面方位・材料を問わず役に立つと期待される。特に、異方性を考慮した臨界膜厚モデルは窒化物半導体だけでなく、他材料系にも適用可能であり、汎用性が高いと思われる。

本研究が半導体の結晶成長ならびに発光デバイスに関する研究の一助となれば幸いである。

## 付録 A

# 非極性面における応力・歪テンソルの計算

第3章では、非極性面 InGaN の臨界膜厚について計算した。本章では、その計算に必要な非極性面の応力・歪テンソルの導出について説明する。

### A.1 非極性面の弾性定数テンソル

非極性面における異方性の取り込みのための準備として、弾性定数テンソルの計算を行う。弾性定数には弾性スティフネス定数  $C_{ij}$  と、弾性コンプライアンス定数  $S_{ij}$  とがある<sup>\*1</sup>。六方晶の応力と歪の関係は、以下のように表される [166],

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

---

<sup>\*1</sup> 弾性スティフネス定数の記号には  $C$  が、コンプライアンス定数の記号には  $S$  が用いられている。ややこしいが、一般的にはこの記号が用いられるので、本論文もこれに従う。



$\sigma_{ij}$  は応力,  $C_{ij}$  は弾性スティフネス定数,  $\varepsilon_{ij}$  は歪の各成分を表す. 弾性スティフネス定数  $C_{ij}$  から弾性コンプライアンス定数  $S_{ij}$  への変換には, 以下の式を用いる,

$$S_{11} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{\Delta} \quad (\text{A.2})$$

$$S_{12} = \frac{C_{13}^2 - C_{12}C_{33}}{\Delta} \quad (\text{A.3})$$

$$S_{13} = \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{\Delta} \quad (\text{A.4})$$

$$S_{33} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{\Delta} \quad (\text{A.5})$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{A.6})$$

$$S_{66} = \frac{2}{C_{11} - C_{12}}. \quad (\text{A.7})$$

ここで,

$$\Delta = (C_{11} - C_{12}) \{ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \} \quad (\text{A.8})$$

である. これを  $[1\bar{1}00](y')$  軸周りに回転させた座標系に変換すると, 以下のようになる.

$$\varepsilon_{x'x'} = \varepsilon_{xx} \cos^2 \theta + \varepsilon_{zz} \sin^2 \theta - \varepsilon_{zx} \sin 2\theta \quad (\text{A.9})$$

$$\varepsilon_{y'y'} = \varepsilon_{yy} \quad (\text{A.10})$$

$$\varepsilon_{z'z'} = \varepsilon_{xx} \sin^2 \theta + \varepsilon_{zz} \cos^2 \theta + \varepsilon_{zx} \sin 2\theta \quad (\text{A.11})$$

$$\varepsilon_{y'z'} = \varepsilon_{xy} \sin \theta + \varepsilon_{yz} \cos \theta \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_{z'x'} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \sin 2\theta + \varepsilon_{zx} \cos 2\theta \quad (\text{A.13})$$

$$\varepsilon_{x'y'} = \varepsilon_{xy} \cos \theta - \varepsilon_{yz} \sin \theta. \quad (\text{A.14})$$

これを行列に書き直すと,

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{x'x'} \\ \varepsilon_{y'y'} \\ \varepsilon_{z'z'} \\ 2\varepsilon_{y'z'} \\ 2\varepsilon_{z'x'} \\ 2\varepsilon_{x'y'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & 0 & \sin^2 \theta & 0 & -\frac{1}{2} \sin 2\theta & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sin^2 \theta & 0 & \cos^2 \theta & 0 & \frac{1}{2} \sin 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ \sin 2\theta & 0 & -\sin 2\theta & 0 & \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.15})$$

となる. これを  $\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{R}_1 \boldsymbol{\varepsilon}$  とおく. 同様に, 応力  $\boldsymbol{\sigma}$  に対しては,

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & 0 & \sin^2 \theta & 0 & \sin 2\theta & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sin^2 \theta & 0 & \cos^2 \theta & 0 & -\sin 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ -\frac{1}{2} \sin 2\theta & 0 & \frac{1}{2} \sin 2\theta & 0 & \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{x'x'} \\ \sigma_{y'y'} \\ \sigma_{z'z'} \\ \sigma_{y'z'} \\ \sigma_{z'x'} \\ \sigma_{x'y'} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.16})$$

となる．これを  $\epsilon = \mathbf{R}_2 \epsilon$  とおく．これらの行列  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$  を用いると,  $\epsilon = \mathbf{S} \sigma$  より,  $\epsilon' = \mathbf{R}_1 \epsilon = \mathbf{R}_1 \mathbf{S} \sigma = \mathbf{R}_1 \mathbf{S} \mathbf{R}_2 \sigma'$  と表せる．したがって,  $x'y'z'$  座標系に基底変換後の弾性コンプライアンス定数は  $\mathbf{S}' = \mathbf{R}_1 \mathbf{S} \mathbf{R}_2$  となる．基底変換後の弾性コンプライアンス定数  $S'_{ij}$  のうち, 必要なものを列挙すると,

$$S'_{11} = S_{11} \cos^4 \theta + S_{33} \sin^4 \theta + \frac{2S_{13} + S_{44}}{4} \sin^2 2\theta \quad (\text{A.17})$$

$$S'_{22} = S_{11} \quad (\text{A.18})$$

$$S'_{12} = S_{12} \cos^2 \theta + S_{13} \sin^2 \theta. \quad (\text{A.19})$$

と表される．



## 参考文献

- [1] A. Einstein, “Zur Quantentheorie der Strahlung (On the Quantum Theory of Radiation)”, *Physikalische Zeitschrift* **18**, 121 (1917).
- [2] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, “Molecular Microwave Oscillator and New Hyper Fine Structure in the Microwave Spectrum of  $\text{NH}_3$ ”, *Phys. Rev.* **95**, 282 (1954).
- [3] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, “The Maser — New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer”, *Phys. Rev.* **99**, 1264 (1955).
- [4] T. H. Maimann, “Stimulated Optical Radiation in Ruby”, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [5] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, “Coherent Light Emission from GaAs Junctions”, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962).
- [6] M. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill Jr., and G. Lasher, “Stimulated Emission of Radiation from GaAs  $p$ - $n$  Junctions”, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 62 (1962).
- [7] Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, D. Z. Garbuzov, Yu. V. Zhilyaev, E. P. Morozov, E. L. Portnoi, and V. G. Trofim, “Investigation of the influence of the AlAs-GaAs heterostructure parameters on the threshold current and the realization of continuous emission at the room temperature”, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **4**, 1826 (1970).
- [8] I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, “Junction Lasers which Operate Continuously at Room Temperature”, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 109 (1970).
- [9] D. Morita, M. Yamamoto, K. Akaishi, K. Matoba, K. Yasutomo, Y. Kasai, M. Sano, S. Nagahama, and T. Mukai, “Watt-Class High-Output-Power 365nm Ultraviolet Light-Emitting Diodes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5945 (2004).
- [10] Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, “Successful fabrication of white light emitting diodes by using extremely high external quantum efficiency blue chips”, *Phys. Stat. Solidi (a)* **205**, 1081 (2008).
- [11] K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, and Y. Shimizu, “Development of High-bright and Pure-white LED Lamps”, *J. Light Visual Environ.* **22**, 2 (1998).

- [12] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai, “White light emitting diodes with super-high luminous efficacy”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 354002 (2010).
- [13] G. Chen, M. Craven, A. Kim, A. Munkholm, S. Watanabe, M. Camras, W. Götz, and F. Steranka, “Performance of high-power III-nitride light emitting diodes”, *Phys. Stat. Solidi (a)* **205**, 1086 (2008).
- [14] S. Saito, R. Hashimoto, J. Hwang, and S. Nunoue, “InGaN Light-Emitting Diodes on *c*-Face Sapphire Substrates in Green Gap Spectral Range”, *Appl. Phys. Express* **6**, 111004 (2013).
- [15] M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Höfler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J.-W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Craford, T. S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins, “High-power truncated-inverted-pyramid  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaP}$  light-emitting diodes exhibiting  $>50\%$  external quantum efficiency”, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2365 (1999).
- [16] M. A. Haase, P. F. Baude, M. S. Hagedorn, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng, S. Guha, G. E. Hfler, and B. J. Wu, “Low-threshold buried-ridge II-VI laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2315 (1993).
- [17] R. L. Gunshor, J. Han, A. V. Nurmikko, A. Salokatve, “The development of low voltage room temperature continuous wave laser diodes”, *J. Cryst. Growth* **150**, 790 (1995).
- [18] H. Okuyama, N. Nakayama, S. Itoh, M. Ikeda, and A. Ishibashi, “Room-Temperature Operation of ZnSe-Active-Layer and ZnCdSe-Active-Layer Laser Diodes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1410 (1996).
- [19] K. Katayama, H. Yao, F. Nakanishi, H. Doi, A. Saegusa, N. Okuda, T. Yamada, H. Matsubara, M. Irikura, T. Matsuoka, T. Takebe, S. Nishine, and T. Shirakawa, “Lasing characteristics of low threshold ZnSe-based blue/green laser diodes grown on conductive ZnSe substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 102 (1998).
- [20] J. Kasai, R. Akimoto, H. Kuwatsuka, T. Hasama, H. Ishikawa, S. Fujisaki, T. Kikawa, S. Tanaka, S. Tsuji, H. Nakajima, K. Tasai, Y. Takiguchi, T. Asatsuma, and K. Tamamura, “545 nm Room-Temperature Continous-Wave Operation of BeZnCdSe Quantum-Well Green Laser Diodes with Low Threshold Current Density”, *Appl. Phys. Express* **3**, 091201 (2010).
- [21] J. Kasai, R. Akimoto, T. Hasama, H. Ishikawa, S. Fujisaki, S. Tanaka, S. Tsuji, “Green-to-Yellow Continuous-Wave Operation of BeZnCdSe Quantum-Well Laser

- Diodes at Room Temperature”, *Appl. Phys. Express* **4**, 082102 (2011).
- [22] 岸野 克巳, “赤色半導体レーザーの低しきい値化”, *応用物理* **74**, 1477 (2005).
- [23] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, “Wavelength Dependence of InGaN Laser Diode Characteristics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 3075 (2001).
- [24] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, “Study of GaN-based Laser Diodes in Near Ultraviolet Region”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5 (2002).
- [25] S. Nagahama, Y. Sugimimoto, T. Kozaki, and T. Mukai, “Recent Progress of AlIn-GaN Laser Diodes”, *Proc. SPIE* **5738**, 57 (2005).
- [26] T. Miyoshi, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. Nagahama, Y. Narukawa, M. Sano, T. Yamada, and T. Mukai, “Recent Status of White LEDs and Nitride LDs”, *Proc. SPIE* **6894**, 689414 (2008).
- [27] T. Miyoshi, S. Masui, T. Okada, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. Nagahama, and T. Mukai, “510–515 nm InGaN-Based Green Laser Diodes on *c*-Plane GaN Substrate”, *Appl. Phys. Express* **2**, 062201 (2009).
- [28] S. Nagahama, “Current status and future prospects of GaN-based LDs”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN) 2012, PL-4, Sapporo, Japan, October 14–19, 2012.
- [29] S. Brünninghoff, C. Eichler, S. Tautz, A. Lell, M. Sabathil, S. Lutgen, and U. Strauß, “8 W single-emitter InGaN laser in pulsed operation”, *Phys. Stat. Solidi* **206**, 1149 (2009).
- [30] A. Avramescu, T. Lerner, J. Müller, S. Tautz, D. Queren, S. Lutgen, and U. Strauß, “InGaN laser diodes with 50 mW output power emitting at 515 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 071103 (2009).
- [31] S. Lutgen, A. Avramescu, T. Lerner, D. Queren, J. Müller, G. Bruederl, and U. Strauss, “True Green InGaN Laser Diodes”, *Phys. Stat. Solidi (a)* **207**, 1318 (2010).
- [32] A. Avramescu, T. Lerner, J. Müller, C. Eichler, G. Bruederl, M. Sabathil, S. Lutgen, and U. Strauss, “True Green Laser Diodes at 524 nm with 50 mW Continuous Wave Output Power on *c*-Plane GaN”, *Appl. Phys. Express* **3**, 061003 (2010).
- [33] M. Kneissl, D. W. Treat, M. Teepe, N. Miyashita, and N. M. Johnson, “Continuous-wave operation of ultraviolet InGaN/InAlGaN multiple-quantum-well laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2386 (2003).
- [34] M. A. Khan, M. Shatalov, H. P. Maruska, H. M. Wang, and E. Kuokstis, “III-Nitride UV Devices”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7191 (2005).
- [35] H. Yoshida, Y. Yamashita, M. Kuwabara, and H. Kan, “A 342-nm ultraviolet AlGaN multiple-quantum-well laser diode”, *Nat. Photon.* **2**, 551 (2008).

- [36] M. Zhang, A. Banerjee, C. S. Lee, J. M. Hinckley, and P. Bhattacharya, “A InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> quantum dot green ( $\lambda = 524$  nm) laser” *Appl. Phys. Lett.* **98**, 221104 (2011).
- [37] T. Frost, A. Banerjee, K. Sun, S. L. Chuang, and P. Bhattacharya, “InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Quantum Dot Red ( $\lambda = 630$  nm) Laser”, *IEEE J. Quantum Electron.* **49**, 923 (2013).
- [38] M. Kubota, K. Okamoto, T. Tanaka, and H. Ohta, “Continuous-Wave Operation of Blue Laser Diodes Based on Nonpolar  $m$ -Plane Gallium Nitride”, *Appl. Phys. Express* **1**, 011102 (2008).
- [39] K. Okamoto, T. Tanaka, and M. Kubota, “High-Efficiency Continuous-Wave Operation of Blue-Green Laser Diodes Based on Nonpolar  $m$ -Plane Gallium Nitride”, *Appl. Phys. Express* **1**, 072201 (2008).
- [40] K. Okamoto, J. Kashiwagi, T. Tanaka, and M. Kubota, “Nonpolar  $m$ -plane InGa<sub>N</sub> multiple quantum well laser diodes with a lasing wavelength of 499.8 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 071105 (2009).
- [41] K. M. Kelchner, Y. D. Lin, M. T. Hardy, C. Y. Huang, P. S. Hsu, R. M. Farrell, D. A. Haeger, H. C. Kuo, F. Wu, K. Fujito, D. A. Cohen, A. Chakraborty, H. Ohta, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, “Nonpolar AlGa<sub>N</sub>-Cladding-Free Blue Laser Diodes with InGa<sub>N</sub> Waveguiding”, *Appl. Phys. Express* **2**, 071003 (2009).
- [42] R. M. Farrell, P. S. Hsu, D. A. Haeger, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, “Low-threshold-current-density AlGa<sub>N</sub>-cladding-free  $m$ -plane InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 231113 (2010).
- [43] H. Asamizu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, “Demonstration of 426nm InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Laser Diodes Fabricated on Free-Standing Semipolar ( $11\bar{2}2$ ) Gallium Nitride Substrates”, *Appl. Phys. Express* **1**, 091102 (2008).
- [44] H. Asamizu, M. Saito, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, “Continuous-Wave Operation of InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Laser Diodes on Semipolar ( $11\bar{2}2$ ) Plane Gallium Nitrides”, *Appl. Phys. Express* **2**, 021002 (2009).
- [45] P. S. Hsu, F. Wu, E. C. Young, A. E. Romanov, K. Fujito, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, “Blue and aquamarine stress-relaxed semipolar ( $11\bar{2}2$ ) laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 161117 (2013).
- [46] Y. Enya, Y. Yoshizumi, T. Kyono, K. Akita, M. Ueno, M. Adachi, T. Sumitomo, S. Tokuyama, T. Ikegami, K. Katayama, and T. Nakamura, “531 nm Green Lasing of InGa<sub>N</sub> Based Laser Diodes on Semi-Polar ( $20\bar{2}1$ ) Free-Standing Ga<sub>N</sub> Substrates”, *Appl. Phys. Express* **2**, 082101 (2009).

- 
- [47] M. Ueno, Y. Yoshizumi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, S. Takagi, S. Tokuyama, T. Sumitomo, K. Sumiyoshi, N. Saga, T. Ikegami, K. Katayama, and T. Nakamura, “InGaN-based true green laser diodes on novel semi-polar  $\{20\bar{2}1\}$  GaN substrates”, *J. Cryst Growth* **315**, 258 (2011).
  - [48] M. Adachi, Y. Yoshizumi, Y. Enya, T. Kyono, T. Sumitomo, S. Tokuyama, S. Takagi, K. Sumiyoshi, N. Saga, T. Ikegami, M. Ueno, K. Katayama, and T. Nakamura, “Low Threshold Current Density InGaN Based 520–530 nm Green Laser Diodes on Semi-Polar  $\{20\bar{2}1\}$  Free-Standing GaN Substrates”, *Appl. Phys. Express* **3**, 121001 (2010).
  - [49] A. Tyagi, R. M. Farrell, K. M. Kelchner, C. Y. Huang, P. S. Hsu, D. A. Haeger, M. T. Hardy, C. Holder, K. Fujito, D. A. Cohen, H. Ohta, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, “AlGaIn-Cladding Free Green Semipolar GaN Based Laser Diode with a Lasing Wavelength of 506.4nm”, *Appl. Phys. Express* **3**, 011002 (2010).
  - [50] M. T. Hardy, F. Wu, P. S. Hsu, D. A. Haeger, S. Nakamura, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, “True green semipolar InGaIn-based laser diodes beyond critical thickness limits using limited area epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **114**, 183101 (2013).
  - [51] 例えば, MicroVision, Inc. (<http://www.microvision.com/>) のレーザプロジェクタ, “PicoP”, 三菱電機株式会社 (<http://www.mitsubishielectric.co.jp/>) のレーザ TV, “LASERVUE” など.
  - [52] Yole Development, *Green Laser Market for Projection Devices* (2010).
  - [53] N. F. Gardner, H. C. Chui, E. I. Chen, M. R. Krames, J. W. Huang, F. A. Kish, S. A. Stockman, C. P. Kocot, T. S. Tan, and N. Moll, “ $1.4\times$  efficiency improvement in transparent-substrate  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  light-emitting diodes with thin ( $\leq 2000$  Å) active regions”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2230 (1999).
  - [54] Th. Gessmann and E. F. Schubert, “High-efficiency AlGaInP light-emitting diodes for solid-state lighting applications”, *J. Appl. Phys.* **95**, 2203 (2004).
  - [55] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng, “Blue-green laser diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
  - [56] T. Miyajima, Y. Kudo, K.-L. Liu, T. Uruga, H. Honma, Y. Saito, M. Hori, Y. Nanishi, T. Kobayashi, and S. Hirata, “Structure Analysis of InN Film Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Method”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **234**, 801 (2002).
  - [57] B. Monemar, “Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra”, *Phys. Rev. B* **10**, 676 (1970).
  - [58] I. Vurgaftman, in *Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulations*, edited by J. Piprek (Wiley-VCH, New York, 2007), Chap. 2.



- [59] H. P. Maruska, and J. J. Tietjen, "The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystalline GaN", *Appl. Phys. Lett.* **15**, 327 (1969).
- [60] H. M. Manasevit, F. M. Erdmann, and W. I. Simpson, "The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materials IV. The Nitrides of Aluminum and Gallium", *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1864 (1971).
- [61] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer", *Appl. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- [62] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, "Effects of AlN Buffer Layer on Crystallographic Structure and on Electrical and Optical Properties of GaN and  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ( $0 < x \leq 0.4$ ) Films Grown on Sapphire Substrate by MOVPE", *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1988).
- [63] S. Nakamura, "GaN Growth Using GaN Buffer Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705 (1991).
- [64] M. S. Brandt, N. M. Johnson, R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas, "Hydrogenation of *p*-type gallium nitride", *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2264 (1994).
- [65] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, and I. Akasaki "Hydrogen passivation of Mg acceptors in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition", *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2666 (1995).
- [66] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEPI)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- [67] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, and N. Iwasa, "Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L139 (1992).
- [68] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L8 (1993).
- [69] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, "High-Brightness InGaN Blue, Green, and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L797 (1995).
- [70] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, "Characteristics of InGaN -Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3976 (1999).
- [71] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, "InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L74 (1996).

- 
- [72] Y. Narukawa, M. Sano, T. Sakamoto, T. Yamada, and T. Mukai, “Successful fabrication of white light emitting diodes by using extremely high external quantum efficiency blue chips”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 1081 (2008).
  - [73] S. H. Park and S. L. Chuang, “Crystal-orientation effects on the piezoelectric field and electronic properties of strained wurtzite semiconductors”, *Phys. Rev. B.* **59**, 4725 (1999).
  - [74] T. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, “Theoretical Study of Orientation Dependence of Piezoelectric Effects in Wurtzite Strained GaInN/GaN Heterostructures and Quantum Wells”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 413 (2000).
  - [75] K. Nishizuka, M. Funato, Y. Kawakami, Sg. Fujita, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Efficient radiative recombination from  $\langle 11\bar{2}2 \rangle$ -oriented  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  multiple quantum wells fabricated by the regrowth technique”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3122 (2004).
  - [76] Y. Kawakami, K. Nishizuka, D. Yamada, A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Efficient green emission from  $(11\bar{2}2)$  InGaN/GaN quantum wells on GaN microfacets probed by scanning near field optical microscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 261912 (2007).
  - [77] M. Ueda, K. Kojima, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Epitaxial growth and optical properties of semipolar  $(11\bar{2}2)$  GaN and InGaN/GaN quantum wells on GaN bulk substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211907 (2006).
  - [78] M. Funato, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, T. Kosugi, M. Takahashi, and T. Mukai, “Blue, Green, and Amber InGaN/GaN Light-Emitting Diodes on Semipolar  $\{11\bar{2}2\}$  GaN Bulk Substrates”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L659 (2006).
  - [79] M. Mannoh, J. Hoshina, S. Kamiyama, H. Ohta, Y. Ban, and K. Ohnaka “High power and hightemperature operation of GaInP/AlGaInP strained multiple quantum well lasers”, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1173 (1993).
  - [80] 奥山 浩之, 石橋 晃, “ZnSe 系発光素子の現状と将来”, *応用物理* **65**, 687 (1996).
  - [81] A. Kaneta, M. Funato, Y. Kawakami, “Nanoscopic recombination processes in InGaN/GaN quantum wells emitting violet, blue, and green spectra”, *Phys. Rev. B* **78**, 125317 (2008).
  - [82] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and S. Nakamura, “Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm”, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 981 (1997).
  - [83] M. Funato, A. Kaneta, Y. Kawakami, Y. Enya, K. Nishizuka, M. Ueno, and T. Nakamura, “Weak Carrier/Exciton Localization in InGaN Quantum Wells for Green Laser Diodes Fabricated on Semi-Polar  $\{20\bar{2}1\}$  GaN Substrates”, *Appl. Phys. Ex-*

- press* **3**, 021002 (2010).
- [84] 小島 一信, “極性・非極性面 InGa<sub>N</sub> 量子井戸レーザの光学特性に関する研究”, 京都大学博士論文 (2008).
  - [85] M. Funato, M. Ueda, D. Inoue, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Experimental and Theoretical Considerations of Polarization Field Direction in Semipolar InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Quantum Wells”, *Appl. Phys. Express* **3**, 071001 (2010).
  - [86] 上田 雅也, “半極性 Ga<sub>N</sub> バルク基板上への InGa<sub>N</sub> 量子構造の成長と偏光物性”, 京都大学博士論文 (2009).
  - [87] M. Ueda, M. Funato, K. Kojima, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Polarization switching phenomena in semipolar In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/Ga<sub>N</sub> quantum well active layers”, *Phys. Rev. B* **78**, 233303 (2008).
  - [88] T. Kyono, Y. Yoshizumi, Y. Enya, M. Adachi, S. Tokuyama, M. Ueno, K. Katayama, and T. Nakamura, “Optical Polarization Characteristics of InGa<sub>N</sub> Quantum Wells for Green Laser Diodes on Semi-Polar {20 $\bar{2}$ 1} Ga<sub>N</sub> Substrates”, *Appl. Phys. Express* **3**, 011003 (2010).
  - [89] K. Kojima, M. Funato, Y. Kawakami, S. Masui, S. Nagahama, and T. Mukai, “Stimulated emission at 474 nm from an InGa<sub>N</sub> laser diode structure grown on a (11 $\bar{2}$ 2) Ga<sub>N</sub> substrate”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 251107 (2007).
  - [90] D. Sizov, R. Bhat, A. Heberle, N. Visovsky, and C. Zah “True-green (11 $\bar{2}$ 2) plane optically pumped laser with cleaved *m*-plane facets”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 041117 (2011).
  - [91] K. Nishizuka, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Efficient rainbow color luminescence from In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N single quantum wells fabricated on {11 $\bar{2}$ 2}microfacets”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 231901 (2005).
  - [92] Y. Honda, N. Kameshiro, M. Yamaguchi, N. Sawaki, “Growth of (1 $\bar{1}$ 01) Ga<sub>N</sub> on a 7-degree off-oriented (0 0 1)Si substrate by selective MOVPE”, *J. Cryst. Growth* **242**, 86 (2002).
  - [93] N. Okada, A. Kurisu, K. Murakami, and K. Tadatomo, “Growth of Semipolar (11 $\bar{2}$ 2) Ga<sub>N</sub> Layer by Controlling Anisotropic Growth Rates in *r*-Plane Patterned Sapphire Substrate”, *Appl. Phys. Express* **2**, 091001 (2009).
  - [94] R. P. Vaudo, X. Xu, C. Loria, A. D. Salant, J. S. Flynn, and G. R. Brandes, “Ga<sub>N</sub> Boule Growth: A Pathway to Ga<sub>N</sub> Wafers with Improved Material Quality”, *Phys. Stat. Solidi (a)* **194**, 494 (2002).
  - [95] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. P. Sierzputowski, A. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, “Bulk ammonothermal Ga<sub>N</sub>”, *J.*

- 
- Crystal Growth* **311**, 3015 (2009).
- [96] <http://ammono.com/>
- [97] M. Lefeld-Sosnowska and I. Frymark, “Extended defects in GaN single crystals”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, A148 (2002).
- [98] F. Kawamura, M. Tanpo, N. Miyoshi, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, Y. Kitaoka, T. Sasaki, “Growth of GaN single crystals with extremely low dislocation density by two-step dislocation reduction”, *J. Cryst. Growth* **311**, 3019 (2009).
- [99] M. Sumiya, K. Yoshimura, T. Ito, K. Ohtsuka, S. Fuke, K. Mizuno, M. Yoshimoto, H. Koinuma, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, “Growth mode and surface morphology of a GaN film deposited along the N-face polar direction on *c*-plane sapphire substrate”, *J. Appl. Phys.* **88**, 1158 (2000).
- [100] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, F. Wu, D. Brown, A. Rosales, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, “Influence of the substrate misorientation on the properties of N-polar GaN films grown by metal organic chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.* **102**, 083546 (2007).
- [101] V. Kirilyuk, A.R.A. Zauner, P.C.M. Christianen, J.L. Weyher, P.R. Hageman, P.K. Larsen, “Photoluminescence study of homoepitaxial N-polar GaN grown on differently misoriented single crystal substrates”, *J. Cryst. Growth* **230**, 477 (2001).
- [102] M. Kondo, C. Anayama, N. Okada, H. Sekiguchi, K. Domen, and T. Takahashi, “Crystallographic orientation dependence of impurity incorporation into III-V compound semiconductors grown by metalorganic vapor phase epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **76**, 914 (1994).
- [103] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka, and S. Fuke, “Dependence of impurity incorporation on the polar direction of GaN film growth”, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2098 (2000).
- [104] N. A. Fichtenbaum, T. E. Mates, S. Keller, S. P. DenBaars, and S. P. Speck, “Impurity incorporation in heteroepitaxial N-face and Ga-face GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Cryst. Growth* **310**, 1124 (2008).
- [105] S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, “Crystallographic orientation dependence of dopant and impurity incorporation in GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Cryst. Growth* **311**, 3817 (2009).
- [106] D. D. Perovic, M. R. Castell, A. Howie, C. Lavoie, T. Tiedje, and J. S. W. Cole, “Field-emission SEM imaging of compositional and doping layer semiconductor superlattices”, *Ultramicroscopy* **58**, 104 (1995).

- [107] A. Miura, S. Shimada, M. Yokoyama, H. Tachikawa, and T. Kitamura, “Properties and electronic structure of heavily oxygen-doped GaN crystals”, *Chem. Phys. Lett.* **451**, 222 (2008).
- [108] K.S.A. Butcher and T.L. Tansley, “InN, latest development and a review of the band-gap controversy”, *Superlattice Microst.* **38**, 1 (2005).
- [109] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. P. Sierzputowski, M. Zajac, M. Rudzinski, “Homoepitaxy on bulk ammonothermal GaN”, *J. Cryst. Growth* **311**, 3058 (2009).
- [110] P. J. Dean, J. D. Cuthbert, D. G. Thomas, and R. T. Lynch, “Two-electron transitions in the luminescence of excitons bound to neutral donors in gallium phosphide”, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 122 (1967).
- [111] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood, “New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceytors in Silicon and Germanium”, *Phys. Rev.* **161**, 771 (1967).
- [112] K. Kornitzer, M. Grehl, K. Thonke, R. Sauer, C. Kirchner, V. Schwegler, M. Kamp, M. Leszczynski, I. Grzegory, and S. Porowski, “High-resolution PL spectra of donor- and acceptor-bound excitons in homoepitaxial GaN-layers”, *Physica B* **273**, 66 (1999).
- [113] A. S. Barker, Jr. and M. Ilegems, “Infrared Lattice Vibrations and Free-Electron Dispersion in GaN”, *Phys. Rev. B* **7**, 743 (1973).
- [114] T. Kawashima, H. Yoshikawa, S. Adachi, S. Fuke, and K. Ohtsuka, “Optical properties of hexagonal GaN”, *J. Appl. Phys.* **82**, 3528 (1997).
- [115] T. Kyono, H. Hirayama, K. Akita, T. Nakamura, M. Adachi, and K. Ando, “Influence of residual oxygen impurity in quaternary InAlGaN multiple-quantum-well active layers on emission efficiency of ultraviolet light-emitting diodes on GaN substrates”, *J. Appl. Phys.* **99**, 114509 (2006).
- [116] N. Okada, F. Ishida, Y. Mitsui, K. Tadatomo, H. Mangyo, Y. Kobayashi, H. Ono, K. Ikenaga, Y. Yano, and K. Matsumoto, “Evaluation of Performance of InGaN/GaN Light-Emitting Diodes Fabricated Using  $\text{NH}_3$  with Intentionally Added  $\text{H}_2\text{O}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 062102 (2009).
- [117] 万行 大貴, 小野 宏之, 小林 芳彦, 松本 功, 渋谷 和信, “アンモニアガス中の水分による InGaN LED の EL 発光強度への影響 —MOVPE による LED 構造の成長におけるアンモニアガス中の水分管理—”, 信学技報, ED2007, 160 (2007).
- [118] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, “Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED”, *J. Lumin.*

- 48, 661 (1991).
- [119] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, and R. A. Street, “Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 667 (1996).
  - [120] P. Kozodoy, H. Xing, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, A. Saxler, R. Perrin, S. Elhamri, and W. C. Mitchel, “Heavy doping effects in Mg-doped GaN”, *J. Appl. Phys.* **87**, 1832 (2000).
  - [121] E. Veuhoff, H. Baumeister, R. Treichler, and O. Brandt, “Mg diffusion during metalorganic vapor phase epitaxy of InP”, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1017 (1989).
  - [122] N. Nordell, P. Ojala, W. H. van Berlo, G. Landgren, and M. K. Linnarsson, “Diffusion of Zn and Mg in AlGaAs/GaAs structures grown by metalorganic vapor-phase epitaxy”, *J. Appl. Phys.* **67**, 778 (1990).
  - [123] T. Hikosaka, N. Koide, Y. Honda, M. Yamaguchi, and N. Sawaki, “Mg doping in (1 $\bar{1}$ 01)GaN grown on a 7° off-axis (001)Si substrate by selective MOVPE”, *J. Cryst. Growth* **298**, 207 (2007).
  - [124] Y. Ohba and A. Hatano, “A study on strong memory effects for Mg doping in GaN metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Cryst. Growth* **145**, 214 (1994).
  - [125] H. Xing, D. S. Green, H. Yu, T. Mates, P. Kozodoy, S. Keller, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, “Memory Effect and Redistribution of Mg into Sequentially Regrown GaN Layer by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 50 (2003).
  - [126] K. Tomita, T. Hikosaka, T. Kachi, and N. Sawaki, “Mg segregation in a (1 $\bar{1}$ 01) GaN grown on a 7° off-axis (001) Si substrate by MOVPE”, *J. Cryst. Growth* **311**, 2883 (2009).
  - [127] K. Yamamoto and J. Nakamura, “Semiconductor Manufacturing Method and Semiconductor Laser Device Manufacturing Method”, *US Patent*, 7556977-B2 (2009).
  - [128] T. Akiyama, D. Ammi, K. Nakamura, and T. Ito, “Surface reconstruction and magnesium incorporation on semipolar GaN(1 $\bar{1}$ 01) surfaces”, *Phys. Rev. B* **81**, 245317 (2010).
  - [129] Q. Sun, A. Selloni, T. H. Myers, and W. A. Doolittle, “Energies of Mg incorporation at GaN(0001) and GaN(000 $\bar{1}$ ) surfaces”, *Phys. Rev. B* **73**, 155337 (2006).
  - [130] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, and J. S. Speck, “Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers”, *J. Appl. Phys.* **100**, 023522 (2006).
  - [131] M. Funato, D. Inoue, M. Ueda, Y. Kawakami, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Strain states in semipolar III-nitrides semiconductor quantum wells”, *J. Appl. Phys.* **107**,

- 123501 (2010).
- [132] S. Keller, N. A. Fichtenbaum, M. Furukawa, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and U. K. Mishra, “Growth and characterization of N-polar InGaN/GaN multiquantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 191908 (2007).
  - [133] T. Wernicke, L. Schade, C. Netzel, J. Rass, V. Hoffmann, S. Ploch, A. Knauer, M. Weyers, U. Schwarz, and M. Kneissl, “Indium incorporation and emission wavelength of polar, nonpolar and semipolar InGaN quantum wells”, *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 024014 (2012).
  - [134] Y. Zhao, Q. Yan, C. Y. Huang, S. C. Huang, P. S. Hsu, S. Tanaka, C. C. pan, Y. Kawaguchi, K. Fujito, C. G. Van de Walle, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and D. Feezell, “Indium incorporation and emission properties of nonpolar and semipolar InGaN quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 201108 (2012).
  - [135] J. E. Northrup, “GaN and InGaN (11 $\bar{2}2$ ) surfaces: Group-III adlayers and indium incorporation”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133107 (2009).
  - [136] T. Yayama, Y. Kangawa, and K. Kakimoto, “Theoretical Investigation of the Effect of Growth Orientation on Indium Incorporation Efficiency during InGaN Thin Film Growth by MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 08JC02 (2013).
  - [137] G. P. Dimitrakopoulos, E. Kalesaki, J. Kioseoglou, Th. Kehagias, A. Lotsari, L. Lahourcade, E. Monroy, I. Husler, H. Kirmse, W. Neumann, G. Jurczak, T. D. Young, P. Duewski, Ph. Komninou, and Th. Karakostas, “Morphology and strain of self-assembled semipolar GaN quantum dots in (11 $\bar{2}2$ ) AlN”, *J. Appl. Phys.* **108**, 104304 (2010).
  - [138] A. Das, P. Sinha, Y. Kotsar, P. K. Kandaswamy, G. P. Dimitrakopoulos, Th. Kehagias, Ph. Komninou b, G. Nataf, P. DeMierry, and E. Monroy, Growth and characterization of polar (0001) and semipolar (11 $\bar{2}2$ ) InGaN/GaN quantum dots *J. Cryst. Growth* **323**, 161 (2011).
  - [139] 伊東恭佑, “半極性 GaN 基板上のマイクロファセット InGaN 量子井戸を用いた多波長発光構造に関する研究”, 京都大学学士論文 (2009).
  - [140] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors”, *Physica* **34**, 149 (1967).
  - [141] Y. H. Cho, G. H. Gainer, A. J. Fischer, J. J. Song, S. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, ““S-shaped” temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1370 (1998).
  - [142] A. Kaneta, Y. S. Kim, M. Funato, Y. Kawakami, Y. Enya, T. Kyono, M. Ueno,

- 
- and T. Nakamura, “Nanoscopic Photoluminescence Properties of a Green-Emitting InGaN Single Quantum Well on a  $\{20\bar{2}1\}$  GaN Substrate Probed by Scanning Near-Field Optical Microscopy”, *Appl. Phys. Express* **5**, 102104 (2012).
- [143] S. Tomiya, T. Hino, S. Goto, M. Takeya, and M. Ikeda, “Dislocation Related Issues in the Degradation of GaN-Based Laser Diodes”, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **10**, 1277 (2004).
- [144] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4th ed. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001).
- [145] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa and S. Tanaka, “Slip systems and misfit dislocations in InGaN epilayers”, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5187 (2003).
- [146] M. Zhu, S. You, T. Detchprohm, T. Paskova, E. A. Preble, D. Hanser, and C. Wetzel, “Inclined dislocation-pair relaxation mechanism in homoepitaxial green GaInN/GaN light-emitting diodes”, *Phys. Rev. B* **81**, 125325 (2010).
- [147] F. Y. Meng, H. McFelea, R. Datta, U. Chowdhury, C. Werkhoven, C. Arena, and S. Mahajan, “Origin of predominantly a type dislocations in InGaN layers and wells grown on (0001) GaN”, *J. Appl. Phys.* **110**, 073503 (2011).
- [148] 井上 大輔, “半極性面 GaN 基板上への厚膜 InGaN の成長と量子井戸構造への応用”, 京都大学修士論文 (2009).
- [149] A. Tyagi, F. Wu, E. C. Young, A. Chakraborty, H. Ohta, R. Bhat, K. Fujito, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, “Partial strain relaxation via misfit dislocation generation at heterointerfaces in (Al,In)GaN epitaxial layers grown on semipolar (11 $\bar{2}$ 2) GaN free standing substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 251905 (2009).
- [150] E. C. Young, F. Wu, A. E. Romanov, A. Tyagi, C. S. Gallinat, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, “Lattice Tilt and Misfit Dislocations in (11 $\bar{2}$ 2) Semipolar GaN Heteroepitaxy”, *Appl. Phys. Express* **3**, 011004 (2010).
- [151] F. Wu, A. Tyagi, E. C. Young, A. E. Romanov, K. Fujito, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, “Misfit dislocation formation at heterointerfaces in (Al,In)GaN heteroepitaxial layers grown on semipolar free-standing GaN substrates”, *J. Appl. Phys.* **109**, 033505 (2011).
- [152] M. T. Hardy, P. S. Hsu, F. Wu, I. L. Koslow, E. C. Young, S. Nakamura, A. E. Romanov, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, “Trace analysis of non-basal plane misfit stress relaxation in (20 $\bar{2}1$ ) and (30 $\bar{3}\bar{1}$ ) semipolar InGaN/GaN heterostructures”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 202103 (2012).



- [153] E. C. Young, C. S. Gallinat, A. E. Romanov, A. Tyagi, F. Wu, and J. S. Speck, “Critical Thickness for Onset of Plastic Relaxation in  $(11\bar{2}2)$  and  $(20\bar{2}1)$  Semipolar AlGa<sub>N</sub> Heterostructures”, *Appl. Phys. Express* **3**, 111002 (2010).
- [154] A. E. Romanov, E. C. Young, F. Wu, A. Tyagi, C. S. Gallinat, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, “Basal plane misfit dislocations and stress relaxation in III-nitride semipolar heteroepitaxy”, *J. Appl. Phys.* **109**, 103522 (2011).
- [155] Z. H. Wu, T. Tanikawa, T. Murase, Y. Y. Fang, C. Q. Chen, Y. Honda, M. Yamaguchi, H. Amano, and N. Sawaki, “Partial strain relaxation by stacking fault generation in InGa<sub>N</sub> multiple quantum wells grown on  $(1\bar{1}01)$  semipolar Ga<sub>N</sub>”, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 051902 (2011).
- [156] S. Yoshida, T. Yokogawa, Y. Imai, S. Kimura, and O. Sakata, “Evidence of lattice tilt and slip in m-plane InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> heterostructure”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 131909 (2011).
- [157] M. Fujikane, T. Yokogawa, S. Nagao, and R. Nowak, “Yield shear stress dependence on nanoindentation strain rate in bulk Ga<sub>N</sub> crystal”, *Phys. Stat. Solidi (c)* **8**, 429 (2011).
- [158] M. Fujikane, T. Yokogawa, S. Nagao, and R. Nowak, “Nanoindentation study on insight of plasticity related to dislocation density and crystal orientation in Ga<sub>N</sub>”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 201901 (2012).
- [159] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, “Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations”, *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1972).
- [160] A. Fischer, H. Kühne, and H. Richter, “New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation”, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2712 (1994).
- [161] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1985).
- [162] A. Fischer, H. Kühne, M. Eichler, F. Holländer, and H. Richter “Strain and surface phenomena in SiGe structures”, *Phys. Rev. B* **54**, 8761 (1996).
- [163] L. J. Teutonico, “Dislocations in Hexagonal Crystals”, *Mater. Sci. Eng.* **6**, 27 (1970).
- [164] D. Holec, P. M. F. J. Costa, M.J. Kappers, and C. J. Humphreys, “Critical thickness calculations for InGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>”, *J. Cryst. Growth* **303**, 314 (2007).
- [165] D. Holec, Y. Zhang, D. V. S. Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, and C. J. Humphreys “Equilibrium critical thickness for misfit dislocations in III-nitrides”, *J. Appl. Phys.* **104**, 123514 (2008).
- [166] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: their representation by tensors and matrices* (Clarendon Press, 1957).

- 
- [167] M. Leyera, J. Stellmach, Ch. Meissner, M. Pristovsek, and M. Kneissl, “The critical thickness of InGaN on (0001)GaN”, *J. Cryst. Growth* **310**, 4913 (2008).
  - [168] P. S. Hsu, E. C. Young, A. E. Romanov, K. Fujito, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, “Misfit dislocation formation via pre-existing threading dislocation glide in (11 $\bar{2}2$ ) semipolar heteroepitaxy”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 081902 (2011).
  - [169] D. J. Dunstan, S. Young, and R. H. Dixon, “Geometrical theory of critical thickness and relaxation in strained-layer growth”, *J. Appl. Phys.* **70**, 3038 (1991).
  - [170] R. Hull, J. C. Bean, F. Cerdeira, A. T. Fiory, and J. M. Gibson, “Stability of semiconductor strained-layer superlattices”, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 56 (1986).
  - [171] D. C. Houghton, D. D. Perovic, J.-M. Baribeau, and G. C. Weatherly, “Misfit strain relaxation in  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  heterostructures: The structural stability of buried strained layers and strained-layer superlattices”, *J. Appl. Phys.* **67**, 1850 (1990).
  - [172] M. Ogasawara, H. Sugiura, M. Mitsuhashi, M. Yamamoto, and M. Nakao, “Influence of net strain, strain type, and temperature on the critical thickness of In(Ga)AsP-strained multi quantum wells”, *J. Appl. Phys.* **84**, 4775 (1998).
  - [173] K. B. Kahen and J. P. Leburton, “Structure variation of the index of refraction of GaAs-AlAs superlattices and multiple quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 508 (1985).
  - [174] F. C. Peiris, U. Bindley, and J. K. Furdyna, “Determination of the indices of refraction of molecular-beam-epitaxy-grown ZnSe/ZnCdSe multiple-quantum-well structures”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 1497 (2001).
  - [175] W. V. Lundin, A. E. Nikolaev, A. V. Sakharov, E. E. Zavarin, S. O. Usov, V. S. Sizov, A. L. Zakgeim, A. E. Chernyakov, and A. F. Tsatsul’nikov “High-Efficiency InGaN/GaN/AlGaN Light-Emitting Diodes with Short-Period InGaN/GaN Superlattice for 530–560 nm Range”, *Tech. Phys. Lett.* **36**, 1066 (2010).
  - [176] W.V. Lundin, A. E.Nikolaev, A. V. Sakharov, E. E. Zavarin, G. A. Valkovskiy, M. A. Yagovkina, S. O. Usov, N. V. Kryzhanovskaya, V. S. Sizov, P. N. Brunkov, A. L. Zakgeim, A. E. Cherniakov, N. A. Cherkashin, M. J. Hytch, E. V. Yakovlev, D. S. Bazarevskiy, M. M. Rozhavskaya, A. F. Tsatsulnikov, “Single quantum well deep-green LEDs with buried InGaN/GaN short-period superlattice”, *J. Cryst. Growth* **315**, 267 (2011).
  - [177] K. Kumakura, T. Makimoto, and N. Kobayashi, “Enhanced Hole Generation in Mg-Doped AlGaN/GaN Superlattices Due to Piezoelectric Field”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 2428 (2000).
  - [178] C. Huang, A. Tyagi, Y. Lin, M. T. Hardy, P. S. Hsu, K. Fujito, J. Ha, H. Ohta, J.

- S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, "Propagation of Spontaneous Emission in Birefringent  $m$ -Axis Oriented Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) (Al,In,Ga)N Waveguide Structures", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 010207 (2010).
- [179] W. G. Scheibenzuber, U. T. Schwarz, R. G. Veprek, B. Witzigmann, and A. Hangleiter, "Calculation of optical eigenmodes and gain in semipolar and nonpolar InGaN/GaN laser diodes", *Phys. Rev. B* **80**, 115320 (2009).
- [180] J. Rass, T. Wernicke, S. Ploch, M. Brendel, A. Kruse, A. Hangleiter, W. Scheibenzuber, U. T. Schwarz, M. Weyers, and M. Kneissl, "Polarization dependent study of gain anisotropy in semipolar InGaN lasers", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 171105 (2011).
- [181] A. Moritz, R. Wirth, C. Geng, F. Scholz, and A. Hangleiter, "Birefringence and tilted modes in ordered GaInP/AlGaInP waveguides and lasers", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1217 (1996).
- [182] A. D. Dräger, H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, P. Demolon, H. P.D. Schenk, J.Y. Duboz, B. Corbett, and A. Hangleiter, "Towards green lasing: ingredients for a green laser diode based on GaInN", *Phys. Stat. Solidi (c)* **6**, S792 (2009).
- [183] A. Castiglia, J.-F. Carlin, E. Feltin, G. Cosendey, J. Dorsaz, and N. Grandjean, "Emission characteristics of GaN-based blue lasers including a lattice matched Al<sub>0.83</sub>In<sub>0.17</sub>N optical blocking layer for improved optical beam quality", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 111104 (2010).
- [184] R. Charash, H. Kim-Chauveau, J-M. Lamy, M. Akther, P. P. Maaskant, E. Frayssinet, P. de Mierry, A. D. Dräger, J-Y. Duboz, A. Hangleiter, and B. Corbett, "Cleaved-facet violet laser diodes with lattice-matched Al<sub>0.82</sub>In<sub>0.18</sub>N/GaN multilayers as  $n$ -cladding", *Appl. Phys. Lett.* **98**, 201112 (2011).
- [185] E. Feltin, G. Christmann, J. Dorsaz, A. Castiglia, J.-F. Carlin, R. Butté, N. Grandjean, S. Christopoulos, G. Baldassarri Höger von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, and J. J. Baumberg, "Blue lasing at room temperature in an optically pumped lattice-matched AlInN/GaN VCSEL structure", *Electron. Lett.* **43**, 924 (2007).
- [186] R. Butté, G. Christmann, E. Feltin, A. Castiglia, J. Levrat, G. Cosendey, A. Altoukhov, J.-F. Carlin, N. Grandjean, "Room temperature polariton lasing in III-nitride microcavities, a comparison with blue GaN-based vertical cavity surface emitting lasers", *Proc. SPIE* **7216**, 721619 (2009).
- [187] "SiLENSe Physics summary", STR Group, Inc.
- [188] R. Czernecki, S. Krukowski, G. Targowski, P. Prystawko, M. Sarzynski, M. Krysko, G. Kamler, I. Grzegory, M. Leszczynski, and S. Porowski, "Strain-compensated

- 
- AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>/InGa<sub>N</sub> cladding layers in homoepitaxial nitride devices”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231914 (2007).
- [189] Y.-K. Noh, M.-D. Kim, and J.-E. Oh, “Reduction of internal polarization fields in InGa<sub>N</sub> quantum wells by InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> ultra-thin superlattice barriers with different indium composition”, *J. Appl. Phys.* **110**, 123108 (2011).
- [190] 川上 養一, “有機金属気相成長法による ZnS 薄膜および ZnSe-ZnSSe 歪超格子の物性に関する研究”, 大阪大学博士論文 (1989).
- [191] J. Nishinaka, T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami, “Exciton Dynamics in Semipolar (11 $\bar{2}$ 2) InGa<sub>N</sub> Single Quantum Wells”, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), PR1-2, Sapporo, Japan, October 14–19, 2012.
- [192] H. Kato, S. Adachi, H. Nakanishi, and K. Ohtsuka, “Optical Properties of (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P Quaternary Alloys”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 186 (1994).
- [193] T. Tsuchiya, M. Komori, R. Tsuneta, and H. Kakibayashi, “Investigation of effect of strain-compensated structure and compensation limit in strained-layer multiple quantum wells”, *J. Cryst. Growth* **145**, 371 (1994).
- [194] J. Lee, B. Lee, J. Kang, J. Lee, and S. Ryu, “Optical characterization of nanoporous Ga<sub>N</sub> by spectroscopic ellipsometry”, *Thin Solid Films* **525**, 84 (2012).
- [195] E. Matioli, S. Keller, F. Wu, Y. Choi, E. Hu, J. Speck, and C. Weisbuch, “Growth of embedded photonic crystals for Ga<sub>N</sub>-based optoelectronic devices”, *J. Appl. Phys.* **106**, 024309 (2009).
- [196] E. Matioli, S. Brinkley, K. M. Kelchner, S. Nakamura, S. DenBaars, J. Speck, and C. Weisbuch, “Polarized light extraction in m-plane Ga<sub>N</sub> light-emitting diodes by embedded photonic-crystals”, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 251112 (2011).
- [197] E. Matioli, S. Brinkley, K. M. Kelchner, Y. Hu, S. Nakamura, S. DenBaars, J. Speck, and C. Weisbuch, “High-brightness polarized light-emitting diodes”, *Light Sci. Appl.* **1**, e22 (2012).



# 謝辞

本研究は、多くの方々の支えがあって成し遂げることができました。ここに感謝の意を表します。

本研究は、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻の川上 養一教授のご指導の下に遂行いたしました。川上 養一教授には素晴らしい研究環境のもとで本研究を行う機会を与えて頂き、すべての面でご支援とご指導を賜りました。また、結晶成長や光学特性に関して、数々の有意義なディスカッションをして頂きました。博士課程進学を迷っていたときに背中を押して頂いたのは非常に心強く感じました。先生のおかげでここまで成長することができました。心から感謝申し上げます。

副指導教員をご担当頂いた京都大学工学研究科光・電子理工学教育研究センター 藤田 静雄教授、京都大学工学研究科電子工学専攻 野田 進教授には、数多くの貴重な御助言を頂きました。また、本論文の内見をして頂き、より内容の充実したものへと磨き上げることができました。深く感謝いたします。

京都大学工学研究科電子工学専攻 船戸 充准教授には、私の直接の指導者として、豊富な知識と経験に基づく数々の貴重なご意見やアドバイスを頂き、研究をスムーズに進めることができました。また、物事を論理的に考えることの重要性を認識させてくださいました。研究の遂行に当たって懇切丁寧な指導をしてくださいました。先生のおかげで研究者として成長することができたと思います。深く感謝いたします。

京都大学工学研究科電子工学専攻 須田 淳准教授は、窒化物半導体の結晶成長をご専門に研究されていることもあり、学会などで有益なアドバイスを頂きました。また、研究者としての心得もご教示頂きました。心より感謝いたします。

日亜化学工業株式会社の長濱 慎一氏、榊井 真吾氏、園部 真也氏には、業務でお忙しい中にも関わらず、デバイス化プロセスを快く引き受けて頂きました。心より御礼申し上げます。

元川上研究室 (現 九州大学 先端物質化学研究所 物質基盤化学部門) の岡本 晃一准教授には、研究会等で光物性に関する数多くのご意見やアドバイスを頂きました。心から感謝いたします。

金田 昭男助教には、光学測定的基础から改善点について指摘して頂きました。時には深夜まで実験に付き合っていたいただいたこともありました。また、妥協することなく研究に取り組む姿

勢も学ばせて頂きました。心から感謝申し上げます。

元川上研究室博士研究員の上田 雅也氏 (現 シャープ株式会社) には、当研究室に在籍されていた頃に結晶成長や、関連する評価手法について数多くのアドバイスを頂きました。本研究は氏が半極性 GaN 基板上の結晶成長手法について基礎を作っていたおかげで成り立っています。氏の功績なくして本研究を成し遂げることはできなかったと思います。また、研究に真摯に取り組む姿勢も学ばせて頂きました。心から感謝申し上げます。

野田研究室の小島 一信助教は、かつて川上研究室で InGa<sub>N</sub> 系レーザの光学評価に従事されていたこともあり、研究に関する有益なアドバイスを頂きました。心より感謝申し上げます。

元藤田研究室の川原村 敏幸氏、西中 浩之氏、大島 孝仁氏、鎌田 雄大氏、池之上 卓己氏、金子 健太郎氏らには学内や学会でお会いしたときには気さくに話しかけて頂き、研究の進捗について気にかけて頂きました。深く感謝申し上げます。

元川上研究室博士研究員の Richard Bardoux 氏とは、共に実験する機会が多く、英会話の上達につながりました。また、InGa<sub>N</sub> 低次元構造の光物性に関する有意義なディスカッションを行って頂きました。心より感謝いたします。

元川上研究室博士研究員の Ryan Ganipan Banal 氏には結晶成長に関する数々のアドバイスをして頂きました。また、陽気な性格で研究室の雰囲気明るくして頂きました。心より感謝いたします。

元川上研究室修士課程の井上 大輔氏、渡辺 充氏には、結晶成長グループの先輩として実験装置の使用法の指導や研究に関する貴重なアドバイスをして頂きました。心より感謝申し上げます。

元川上研究室の西村 活人氏、橋本 恒明氏、藤本 毅氏、渡邊 圭二氏らには研究室の先輩として大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

川上研究室博士研究員の石井 良太氏には半導体の基礎物性について有益なアドバイスをして頂きました。氏の深い知識に基づく思慮に富んだ議論はお手本にしたいと思います。また、博士課程の先輩として色々と相談に乗って頂きました。深く感謝いたします。

博士課程 3 回生の片岡 研氏には、私と同じく結晶成長を研究テーマに掲げているということで苦労を分かち合ったり、実験装置の維持・管理に関して手助けをして頂きました。また、企業から来られたということで、その豊富な経験に基づく示唆に富んだご意見を数多く頂きました。心より感謝いたします。

元川上研究室博士課程の金 潤碩氏とは、InGa<sub>N</sub> 低次元構造の顕微分光に関する実験を共同で行っていたこともあり、実験に関して貴重なアドバイスを頂きました。また、企業での経験も教えて頂き、非常に有意義な時間を過ごすことができました。深く感謝いたします。

元川上研究室博士課程の Pedro Favuzzi 氏には、英語で日ごろから気さくに話しかけて頂きました。そのおかげで英会話に対する抵抗が下がったと思います。深く感謝いたします。

元川上研究室の姜 恩貞氏、明治 健介氏とは、同じ結晶成長グループということもあり行動を

共にすることが多く、結晶成長に関する数多くのディスカッションをして頂きました。また、実験のサポートなどもして頂きました。心から感謝いたします。

博士課程3回生の大音 隆男氏とは研究室に配属された時から共に切磋琢磨し、お互いに成長できたと思います。研究室の運営を共に行い、時には研究や将来について意見を交換しました。お互いに励ましあい、切磋琢磨できたことはとても有意義な体験でした。深く感謝いたします。

元川上研究室の橋谷 亨氏、伊東 恭佑氏、李 晨氏とは研究室の同期として切磋琢磨し、楽しく研究生活を送ることができました。深く感謝いたします。

元藤田研究室の野村 太一氏、福井 裕氏とは、川上研と繋がり深い藤田研究室の同期として有意義な時間を過ごすことができました。深く感謝いたします。

川上研究室博士課程3回生の呉 珮岑氏、博士課程2回生の孟 慶芳氏とは、結晶成長に関する議論を行って頂きました。また、多言語を操る能力は見習わなければと思いました。博士課程2回生の岩田 佳也氏には、その意外性に驚かされました。また、光物性に関する議論の深さに感心しました。修士課程2回生の市川 修平氏、尾崎 拓也氏には、同じ結晶成長グループとして実験のサポートや雑務をこなして頂きました。また、研究会等で鋭い指摘をして頂きました。深く感謝するとともに、今後の川上研究室の研究を牽引してくれることを期待しています。

元川上研究室の高田 暁彦氏、藤本 亮氏、松田 和久氏、吉田 新平氏、古谷 健悟氏、井上 航平氏、重森 崇志氏、高木 義徳氏、林 佑樹氏、大谷 武裕氏、赤司 陽介氏、鳥原 靖史氏、越智 賢明氏、また、現在川上研究室修士課程の田中 優也氏、西川 恭平氏、石戸 亮祐氏、柴岡 真実氏、平 貴之氏、松藤 浩平氏、学部4回生の篠原 智紀氏、田中 伶於氏、西田 圭佑氏らには、研究室の後輩として運営を行って頂きました。また、研究会において鋭い指摘を頂くこともありました。心より感謝いたします。

川上研究室秘書の渡辺 美紀さんには、事務手続きなどにより研究を側面からサポートして頂きました。また、研究室の環境や雰囲気が良くなるように気を配って頂きました。深く感謝いたします。

紙面の都合で御芳名を載せることはできませんでしたが、本研究分野の関係者の皆様には非常に有意義な議論をして頂き、ここまで研究成果をまとめ上げることができました。心より御礼申し上げます。

最後に、筆者を金銭的・精神的に支え、博士後期課程への進学を快く後押ししてくれた家族に感謝の意を表しつつ、本論文の締め括りとする。





# 業績一覧

## 学術論文

1. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Anisotropic Lattice Relaxation in Non-*c*-plane InGaN/GaN Multiple Quantum Wells”,  
*Journal of Applied Physics* **112**, 033513 (2012).
2. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Markedly Distinct Growth Characteristics of Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) and ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) Nitride Semiconductor Epitaxial Layers”,  
*Journal of Applied Physics*, submitted.

## 国際会議

### Oral Presentations

1. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“High quality InGaN quantum wells without crystal tilt grown on semipolar (11 $\bar{2}2$ ) GaN substrates”  
The 5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), Toba, Japan, May 22–26, 2011.
2. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Efficient Green Emission from InGaN Quantum Wells Coherently Grown on Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) GaN Substrates”,  
The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS9), B5.2, Glasgow, UK, July 10–15, 2011.

3. J. Nishinaka, T. Ozaki, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Exciton Dynamics in Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$  Single Quantum Wells”,  
International Workshop on Nitride Semiconductors 2012 (IWN2012), PR1-2, Sapporo, Japan, October 14–19, 2012.
4. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Impact of Substrate Orientation on Ga $\bar{N}$  Homoepitaxial Layers: Comparison between Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) and ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ )”,  
The 10th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS10), A4.11, Washinton D.C., USA, August 25–30, 2013.
5. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Stress Compensated InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$  Superlattices Coherently Grown on Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) Ga $\bar{N}$  Substrates”,  
The 2nd Conference on LED and Its Industrial Application (LEDIA '14), Yokohama, Japan, April 22–24, 2014 (発表予定).

## Related Presentations

1. T. Ozaki, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Well width dependence of exciton dynamics in semipolar (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  single quantum wells”,  
The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, B5.2, Kobe, Japan, May 19–23, 2013.
2. T. Ozaki, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Does Temperature-Induced “S-Shaped” Photoluminescence Peak Shift Directly Indicate Potential Tail?”,  
The 10th International Conference on Nitride Semiconductors 2013, B12.03, Washington D.C., USA, August 25–30, 2013.
3. T. Ozaki, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Temperature-induced luminescence peak shift correlated with exciton lifetime in semipolar (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  quantum wells”,

2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 17p-M6-9, Kyoto, Japan, September 16–20, 2013.

4. T. Ozaki, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Exciton hopping dynamics in InGaN quantum well systems”,  
Swiss-Kyoto Symposium, Zürich, Swiss, November 21–22, 2013.

## 国内学会

### 口頭講演

1. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“(11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上への高品質 InGaN 量子井戸構造の成長”,  
2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24–27 日.
2. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 (11 $\bar{2}2$ ) GaN 基板上に成長した InGaN/GaN 多重量子井戸の臨界膜厚”,  
2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 18a-B1-5, 早稲田大学, 2012 年 3 月 15–18 日.
3. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 ( $\bar{1}\bar{1}2\bar{2}$ ) GaN 基板上に成長した InGaN 低次元構造の光学特性”,  
2012 年秋季 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 12p-H10-10, 愛媛大学・松山大学, 2012 年 9 月 11–14 日.
4. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 {11 $\bar{2}2$ } GaN ホモエピタキシにおける V/III 比の影響”,  
2013 年 第 60 回応用物理学学会春季学術講演会, 27p-G21-10, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27–30 日.
5. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 {11 $\bar{2}2$ } GaN ホモエピタキシャル膜における不純物の取り込み”,  
2013 年秋季 第 74 回応用物理学学会学術講演会, 19a-B5-6, 同志社大学, 2013 年 9 月 16–20 日.

6. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /AlGa $\bar{N}$  応力補償超格子のコヒーレント成長”,  
2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014 年 3 月 17–20 日 (発表予定).

## ポスター発表

1. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Critical Thickness for Dislocation Motion in InGa $\bar{N}$  Quantum Wells Grown on Semipolar (11 $\bar{2}2$ ) Ga $\bar{N}$  Substrates”,  
第 30 回電子材料シンポジウム, We1-13, ラフォーレ琵琶湖, 2011 年 6 月 29 日–7 月 1 日.
2. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 (11 $\bar{2}2$ ) Ga $\bar{N}$  基板上に成長した InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  多重量子井戸における格子緩和”,  
第 4 回 最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム シンポジウム,  
21, 名古屋キャッスルプラザホテル, 2011 年 11 月 14 日.
3. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“非極性面上 InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  多重量子井戸の異方性を考慮した臨界膜厚”,  
第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会 (プレ IWN2012), FR-19, 東京大学生産技術研究所 An 棟 2 階コンベンションホール, 2012 年 4 月 27–28 日.
4. J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Critical Layer Thickness of Anisotropic Heterostructures: Non- $c$ -plane In-Ga $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  Multiple Quantum Wells”,  
第 31 回電子材料シンポジウム, Th4-7, ラフォーレ修善寺, 2012 年 7 月 11–13 日.
5. 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 Ga $\bar{N}$  バルク基板上への緑色発光 InGa $\bar{N}$  量子井戸の作製と物性”,  
第 5 回 最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム シンポジウム,  
54, 日本科学未来館, 2013 年 1 月 11 日.

## 関連発表

1. 尾崎拓也, 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  量子井戸における励起子ダイナミクス”,  
2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会, 12p-H10-9, 愛媛大学・松山大学, 2012  
年 9 月 11–14 日.
2. 尾崎拓也, 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  量子井戸における励起子ダイナミクスの井戸幅依存性”,  
2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会, 30p-G21-7, 神奈川工科大学, 2013 年 3  
月 27–30 日.
3. 尾崎拓也, 西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“半極性 (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  量子井戸における励起子ダイナミクス”,  
融合ナノ基盤工学研究部門 第 5 回若手研究者交流会, 京都大学, 2012 年 7 月 19 日.
4. T. Ozaki, J. Nishinaka, M. Funato, and Y. Kawakami,  
“Impact of recombination lifetimes on exciton hopping in semipolar (11 $\bar{2}2$ ) InGa $\bar{N}$   
quantum wells”,  
第 32 回電子材料シンポジウム, Fr1-8, ラフォーレ琵琶湖, 2013 年 7 月 10–12 日.

## 受賞歴

1. 第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会 発表奨励賞  
西中淳一, 船戸充, 川上養一,  
“非極性面上 InGa $\bar{N}$ /Ga $\bar{N}$  多重量子井戸の異方性を考慮した臨界膜厚”,  
第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会 (プレ IWN2012), FR-19, 東京大学生産技術研究  
所 An 棟 2 階コンベンションホール, 2012 年 4 月 27–28 日.